

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. V. HEFT.

MAI 1915.

(AUSGEGEBEN AM 31. MAI 1915.)

(MIT 2 TAFELN UND 17 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

GENERAL LIBRARY
AUG 11 1915
UNIV. OF MICH.

INHALT.

	Seite
Ehrlich V. und Russ F., Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.) (Mit 7 Textfiguren)	317
Hönigschmid O. und Horovitz St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«. (Mit 2 Tafeln)	355
Donau J., Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse. (Mit 9 Textfiguren)	381
Georgievics G., v., Studien über Adsorption in Lösungen. VIII. Abhandlung: Der Verteilungssatz. (Mit 1 Textfigur)	391

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Hevesy G., v., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXV. Atomaustausch zwischen festen und flüssigen Phasen.
- Emich F., Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse. (Mit 9 Textfiguren.)
- Hradecky K., Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat.
- Jolles A., Über ein neues Indoxylderivat.
- Amann W., v., Über Phtaläthylestersäure. (Mit 1 Textfigur.)
- Wegscheider R., Zur Theorie der Stufenreaktion, insbesondere bei der Bildung und Verseifung der Dicarbonsäureester.
- und Amann W., v., Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure. (Mit 1 Textfigur.)
 - und Amann W., v., Kinetik der in Lösungen der Phtalsäure und ihrer Ester in weingeistigem Chlorwasserstoff auftretenden Reaktionen. (Mit 1 Textfigur.)
- Kurtenacker A., Kinetik der Bromat-Nitritreaktion.
- Zellner J., Zur Chemie der höheren Pilze. XI. Mitteilung: Über *Lactarius scrobiculatus* Scop., *Hydnum ferrugineum* Fr., *Hydnum imbricatum* L. und *Polyporus applanatus* Wallr.
- Eckert A. und Hofmann A., Zur Kenntnis des Dianthryls.
- Brunner K., Eine neue Darstellungsweise von Triazolen.
- Miller W., Dibutyramid und Dipropyltriazol mit seinen Salzen. (Ein neuer Weg zu ihrer Darstellung.)

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen in Gegenwart von Ozon

(II. Mitteilung)

von

Viktor Ehrlich und Franz Russ.

Aus dem Elektrochemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule chemisch-technischer Richtung in Wien.

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Einleitung. — Meßmethodik: a) Die Verwendung des Binantelektrometers von Dolezalek. b) Messungen im Stromkreis der Siemensröhre: 1. Messungen der elektrischen Größen im gesamten Sekundärkreis. 2. Feststellung der elektrischen Größen an den äußeren Belägen der Siemensröhre. 3. Messung der elektrischen Größen an der Gasstrecke. — Die Veränderungen der elektrischen Größen im Laufe der Entladung.

Einleitung.

Die elektrischen Entladungen liefern bei der Einwirkung auf Gemische von Stickstoff und Sauerstoff als Produkte Ozon und Stickoxyd, daneben auch Stickoxydul. Lichtbogen und Funken erzielen einen starken thermischen Effekt im Gase; hierbei kann Ozon infolge der großen Zerfallsgeschwindigkeit nur unter ganz besonderen Abkühlungsbedingungen vor vollständiger Zersetzung geschützt werden; Stickoxyd, für das die Bedingungen des Gleichgewichtes und des Zerfalles günstiger liegen, wird nach Abkühlung als N_2O_3 , beziehungsweise als $NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ vorgefunden, und zwar in einer von den thermischen Bedingungen abhängigen Konzentration.

Wird aber der rein thermische Effekt der elektrischen Entladung vermieden und dies ist bei der Spitzen- und der sogenannten stillen elektrischen Entladung der Fall, so bleiben sowohl Ozon wie die gebildeten Stickstoffoxyde vor dem Zerfall bewahrt. Stickoxyd wird jedoch in Gegenwart von Ozon zu Stickstoffpentoxyd oxydiert, und zwar bei Zimmertemperatur mit außerordentlich großer Geschwindigkeit. Diese Tatsache hat nun, wie wir in einer früheren Arbeit¹ zeigten, eine Koppelung der elektrischen und chemischen Wirkungen zur Folge. Eigenartige, hierdurch hervorgerufene Verhältnisse treten zutage, wenn man die Einwirkung der elektrischen Entladung auf ein in einen Ozonisator abgeschlossenes Stickstoff-Sauerstoffgemenge zeitlich verfolgt. Im Anbeginn der Entladung findet sich überwiegend Ozon neben geringen Mengen Stickstoffpentoxyd. Während aber die Ozonkonzentration einem Maximum zustrebt, das bald überschritten wird, steigt die N_2O_5 -Menge unverändert an. In dem Zeitpunkt aber, in dem der Ozonwert auf Null gesunken ist, tritt ein jäher Abfall der Konzentration an Stickstoffpentoxyd ein; es wird über $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt bis auf einen geringfügigen Wert, der schließlich auch bei andauernder Entladung unverändert erhalten bleibt.

In Ergänzung dieser rein chemischen Bestimmungen ermittelten wir nunmehr die physikalischen Größen und deren Veränderungen im Laufe der eben geschilderten Entladungsperioden, zumal eine systematische Verfolgung der elektrischen Bedingungen bei stetig geänderter Zusammensetzung des Gases in keinem uns bekannten Falle einer Entladungsreaktion vorlag.

Meßmethodik.

a) Die Verwendung des Binantelektrometers von Dolezalek.

Bei der Bestimmung der elektrischen Größen an Siemenslöhren handelt es sich um die Messung kleiner Ströme, die unter Hochspannung fließen, im allgemeinen einen sehr

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 917 (1911.)

niedrigen Leistungsfaktor besitzen und deren Kurvenform schwer definierbar ist. Aus mehreren Gründen, vor allem aber, weil die Stromverhältnisse durch die Meßapparatur möglichst wenig geändert werden sollen, kommt nur die Anwendung von Elektrometern in Frage. Warburg und Leithäuser¹ haben in ihren Arbeiten über Ozonisierung die Art der Schaltung des von ihnen verwendeten Quadrantelektrometers zwecks Messung von Stromstärke, Spannung und Gesamtleistung im Sekundärkreis dargelegt. Für unsere Zwecke der steten Verfolgung dieser stark veränderlichen Größen schien die bei dem Quadrantelektrometer erforderliche Kommutation der Ladungen unbequem und wir entschlossen uns zur Benutzung des Binantelektrometers nach Dolezalek,² das schon von Haber und König³ für energetische Messungen im Stromkreise des Hochspannungslichtbogens erprobt worden war. Außerdem ließ die für das Binantelektrometer angegebene Tatsache der Proportionalität zwischen Ladung und Zeigerausschlag bei allen Schaltungen und unabhängig von der Kurvenform des Stromes dieses Instrument für unsere Zwecke besonders geeignet erscheinen. Schließlich fiel auch in die Wagschale, daß Zeigerinstrumente geliefert werden können, die einen besonderen stabilen Einbau nicht erfordern und deren Empfindlichkeit genügte.

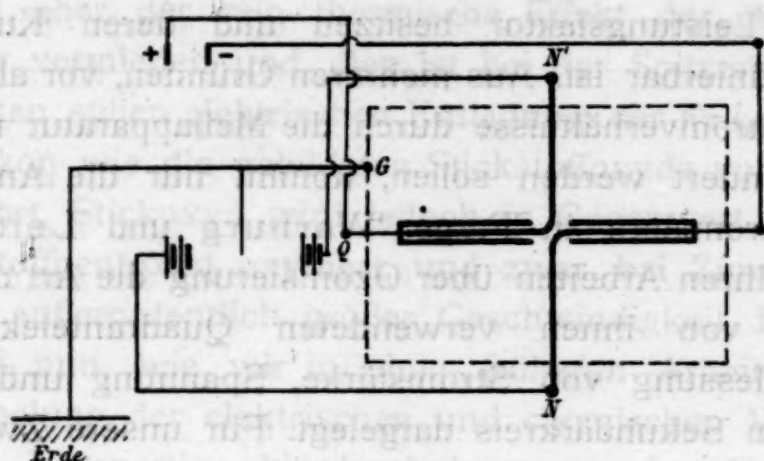
Nun zeigte sich aber, daß bei den beiden uns gelieferten Instrumenten die Angaben über die Proportionalität zwischen Ladung und Ausschlag keineswegs zutrafen, daß vielmehr je nach der Ladung und je nach der Schaltung stark variierende Werte des Proportionalitätsfaktors erhalten wurden. Haber und König⁴ suchten diese Schwierigkeiten in einer Weise zu umgehen, welche aber die Unstimmigkeiten nicht behob. Es war somit vorerst nötig, durch eine langwierige Reihe von Eichungen die Bedingungen zu fixieren, welche die Anwendung des Instrumentes für unsere Zwecke gestatteten.

¹ Ann. Phys. (4), 28, 1 (1909).

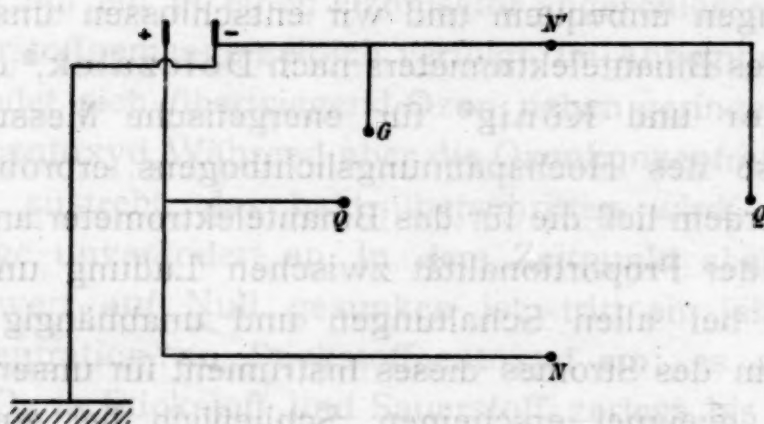
² Ann. Phys. (4), 26, 312 (1908).

³ Z. Ech., 16, 789 (1910).

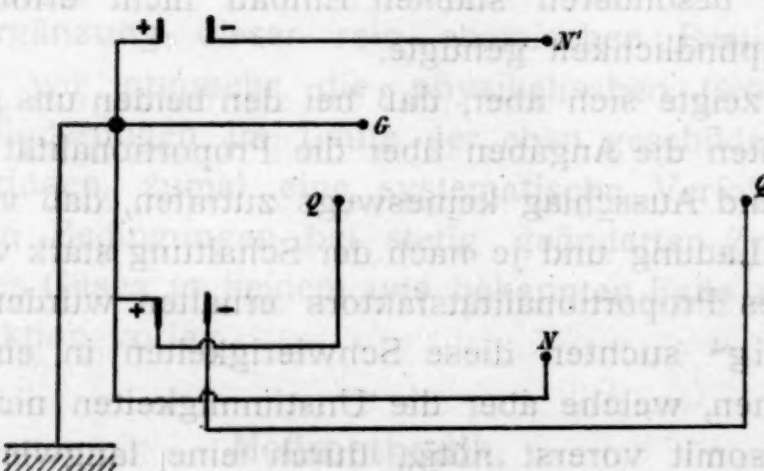
⁴ L. c.; siehe weiter unten.



Schaltungsschema 1.



Schaltungsschema 2.



Schaltungsschema 3.

Fig. 1.

NN' Nadel, QQ' Schachtel, G Gehäuse.

Die Eichungen erfolgten teils unter Zuhilfenahme einer Krüger'schen Meßbatterie von 100 Elementen, teils mit Hilfe von Gleichspannungen bis 220 Volt durch steten Vergleich mit

einem Westonpräzisionsinstrument, teils mit 50 periodischem Wechselstrom bis 66 Volt. Die Nullage des Instrumentes wurde vor jeder Meßreihe nach Erdung sämtlicher Teile ermittelt.¹

1. Wird an die Nadel eine symmetrisch geteilte Hilfsladung N gelegt, die in der Mitte geerdet ist (vgl. Fig. 1, Schaltungsschema 1), so ergibt sich für jede Schachtelladung Q Proportionalität innerhalb der Meßfehler. Der auf die Nullage reduzierte Ausschlag a ist somit:

$$a = p \cdot N \cdot Q.$$

Der Proportionalitätsfaktor p ändert sich mit der Nadel-
ladung:

Tabelle I.

N	Q	a gemessen	a reduziert	p	p Mittel
101	0	+ 0.2	0	—	0.0137 $\pm 1\%$
	6.04	8.6	8.4	0.01375	
	12.1	17.2	17.0	1385	
	26.6	36.8	36.6	1365	
	37.0	51.5	51.3	1375	
	48.0	66.5	66.3	1365	
	62.7	85.4	85.2	1345	
60.6	0	+ 0.4	0	—	0.0135 $\pm 2\%$
	12.17	10.4	10.0	0.01355	
	26.7	22.2	21.8	1350	
	39.3	32.4	32.0	1345	
	62.6	52.6	52.2	1375	
	83.0	68.6	68.2	1355	
	98.6	79.4	79.0	1325	
20.2	0	+ 0.3	0	—	0.0132 $\pm 1\%$
	26.6	7.5	7.2	0.0134	
	42.2	11.6	11.3	133	
	63.4	17.0	16.7	130	
	84.0	22.3	22.0	130	
	98.2	26.3	26.0	131	
	116.5	31.4	31.1	132	

¹ Die Zuleitungsdrähte waren mit geerdeten Hüllen aus Stanniolpapier umwickelt. Diese Vorsichtsmaßregel erwies sich jedoch im allgemeinen als unnötig.

2. Für idiostatische Schaltung, bei der die Spannung einerseits an die Nadel, andererseits an die Schachtel gelegt wird und der eine Pol geerdet ist (vgl. Fig. 1, Schaltungsschema 2), gilt die Beziehung:

$$N = Q; \quad a = p \cdot Q^2.$$

Es ergaben sich Abweichungen von der Proportionalität.

Tabelle 2.

$N=Q$	a gemessen	a reduziert	p	Mittel p
1. Spannungsquelle: Meßbatterie				
0	— 0·6	0	—	0·0136 $\pm 2\%$
10·1	0·7	1·3	(0·0128)	
20·2	4·9	5·5	135	
30·3	11·8	12·4	135	
40·4	21·7	22·3	137	
50·5	34·7	35·3	138	
60·6	50·5	51·1	139	
70·7	69·4	70·0	140	
80·8	89·3	89·9	138	
2. Spannungsquelle: Maschinengleichstrom				
0	+ 0·4	0	—	0·0136 $\pm 1·5\%$
12·08	2·4	2·0	(0·0137)	
26·7	10·0	9·6	135	
34·7	16·6	16·2	135	
44·3	26·7	26·3	134	
56·7	44·4	44·0	137	
62·7	54·7	54·3	138	
73·4	73·5	73·1	136	
75·6	78·2	77·8	136	
3. Spannungsquelle: Maschinenwechselstrom				
0	+ 0·6	0	—	0·0136 $\pm 1\%$
15·0	3·8	3·2	(0·0142)	
24·0	8·4	7·8	135	
34·2	16·4	15·8	135	
43·6	26·4	25·8	136	
55·2	41·2	40·6	134	
65·5	58·5	57·9	135	
76·3	79·6	79·0	136	

Die Beziehung wurde graphisch in der Weise festgelegt, daß p in Abhängigkeit vom Nadelausschlag dargestellt wurde. Es bestand ein kleiner, aber bestimmter Unterschied, je nachdem das eine oder das andere Hälftenpaar an Erde gelegt wurde.

3. Bei der Leistungsmessung (vgl. Fig. 1, Schaltungs-schemata 3) werden zwei verschiedene Spannungen an Nadel und Schachtel gelegt, von denen die eine der Gesamtspannung, die andere der Stromstärke proportional ist. Das Elektrometer gibt hierbei wie jedes Wattmeter einen Ausschlag, der dem Produkte der Momentanwerte entspricht und den Leistungsverbrauch unabhängig von der Kurvenform des Wechselstromes darstellt:

$$a = p \cdot Q \cdot N = p' \cdot L.$$

Je ein Pol der beiden Ladungen wurden vereinigt und geerdet. Nach den Angaben von Dolezalek ist das Instrument unabhängig von der Kurvenform des Stromes zu verwenden und gibt bei Wechselstrom die Effektivwerte an.

Für Wechselstrommessung kommt natürlich Schaltung 1 nicht in Frage. Schaltung 2 (idiostatische Schaltung) ist

1. für Messungen von Spannungen, bei Verwendung eines geeigneten Spannungsteilers auch zur Messung von hohen Spannungen zu verwenden.

2. Sie dient zur Bestimmung der Stromstärke durch Messung der Spannung an den Enden eines bekannten induktionsfreien Widerstandes auf Grund des Ohm'schen Gesetzes. Besondere Versuchsreihen mit Wechselstrom zeigten durch Vergleich mit elektromagnetischen Instrumenten, daß die für die Gleichspannung gewonnenen Faktoren tatsächlich ohne weiteres für Wechselstrom Geltung besitzen (vgl. Tabelle 2).

Für Leistungsmessungen dient Schaltung 3. Haber und König¹ haben für die jeweiligen Ladungen an der Nadel, beziehungsweise Schachtel, die Faktoren bei idiostatischer Schaltung festgestellt und diese Faktoren auch für die Berechnung der Leistung herangezogen. Demgegenüber zeigten aber unsere Eichungen, daß die Faktoren bei idiostatischer

¹ L. c.

Schaltung für die Leistungsschaltung nicht ohne weiteres verwendet werden dürfen, daß man vielmehr bei einigermaßen erheblichen Phasenverschiebungen zu beträchtlich verschiedenen Werten gelangt, je nachdem man die an der Nadel oder die an der Schachtel liegende Spannung der Berechnung des Faktors zugrunde legt. Auch Haber und König führen Abweichungen an, die aber nicht sehr bedeutend waren, weil die Phasenverschiebungen beim Lichtbogen viel geringer sind als im Stromkreis der Siemensröhre.

Wir mußten daher besondere Eichungen vornehmen. Hierbei wurden die Nadelausschläge verzeichnet, die sich ergaben, wenn bei konstanter Nadelladung die Schachtelladung variiert wurde, beziehungsweise bei konstanter Schachtelladung die Nadelladung. Die Berechnung zeigte, daß der Faktor p sehr veränderlich ist; im allgemeinen ist er für jede Schachtel- und jede Nadelladung verschieden. Es wurden Eichkurven aufgenommen, die für konstante Nadel- oder für konstante Schachtelladung den Faktor p in Abhängigkeit vom Nadelausschlag darstellen. Arbeitet man mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom, bei dem Strom und Spannung in Phase laufen, so läßt sich aus dem Nadelausschlag und einer der beiden Ladungen der zugehörige Faktor aus den Eichkurven ohne weiteres ableiten. Liegt aber Wechselstrom mit Phasenverschiebung vor, so gehört zu der bekannten Nadel(Schachtel)ladung ein anderer Wert der Schachtel(Nadel)ladung, als den Eichkurven entspricht. Daraus entspringt eine Unsicherheit, die um so größer wird, je größer die Phasenverschiebung ist. Diese Unsicherheit mußte möglichst beseitigt werden.

Nun hat die Höhenlage der Nadel in der Schachtel einen Einfluß auf die Größe und die Veränderlichkeit der Faktoren p . Die Höhenlage der Nadel ist zwar durch eine Marke am Nadelstiel kenntlich gemacht, doch ist diese Einstellung viel zu grob; schon minimale Verschiebungen haben einen starken Einfluß. Durch Versuchsmessungen gelingt es aber stets, eine Höhenlage ausfindig zu machen, bei der die Variation der Faktoren p innerhalb gewisser Grenzen der Skala am geringsten wird. So konnte z. B. in einem Falle bei Veränderung der Nadel- und Schachtelladungen von 60 bis

100 Volt und zwischen den Skalenteilstrichen 35 und 75 (die Skala ist in 90 Teile geteilt) ein innerhalb der Meßfehler ausreichend konstanter Faktor erzielt werden (vgl. Fig. 2). Innerhalb dieses Bereiches war dann die Unsicherheit behoben. Messungen jenseits dieser Grenzen waren nach Tunlichkeit zu vermeiden; war dies unmöglich, so wurde das geometrische Mittel aus den beiden Faktoren genommen, die für den betreffenden Ausschlag zu den Effektivspannungen an Nadel und an Schachtel gehörten.

Der Vorgang der Eichung des Instrumentes gestaltete sich nun folgendermaßen: Durch vergleichende Messungen wurde zuerst jene Höhenlage der Nadel ausfindig gemacht, bei der die geringsten Veränderungen der Faktoren p auftraten. Sodann wurde eine Reihe von Messungen unter Veränderung der Nadel-, sowie der Schachtelspannungen von 10 bis 100 Volt in Abständen von 10 zu 10 Volt vorgenommen. Die Ergebnisse wurden in der Weise graphisch festgelegt, daß die Faktoren p einerseits bei konstanter Nadelladung, andererseits bei konstanter Schachtelladung in Abhängigkeit vom Nadelausschlag graphisch dargestellt wurden (Fig. 2).

Derartige Eichungen mußten aber bei Inanspruchnahme des Instrumentes wiederholt werden.¹ Veränderungen bei längerer Benutzung ergeben sich infolge Verlängerung des Aufhängedrahtes durch Dehnung.

Die Beschränkungen zur Erzielung sicherer Meßresultate bestehen in der Vermeidung kleiner Nadelausschläge; ferner sind Nadelladungen außerhalb des Bereiches von 50 bis 150 Volt, Schachtelladungen von 20 bis 120 Volt unbedingt auszuschließen.

Hieraus ergeben sich Schwierigkeiten bei sehr kleinem Leistungsfaktor, weil es dann auch bei den höchsten zulässigen Ladungen nicht mehr gelingt, die untere Grenze des Nadelausschlages zu erreichen. Um trotzdem derartige Messungen zu ermöglichen, haben wir gegebenenfalls den Leistungsfaktor des gesamten Stromkreises künstlich erhöht, indem ein bekannter selbstinduktionsfreier Widerstand in den

¹ Vgl. Dolezalek, l. c.; Haber und König, l. c.

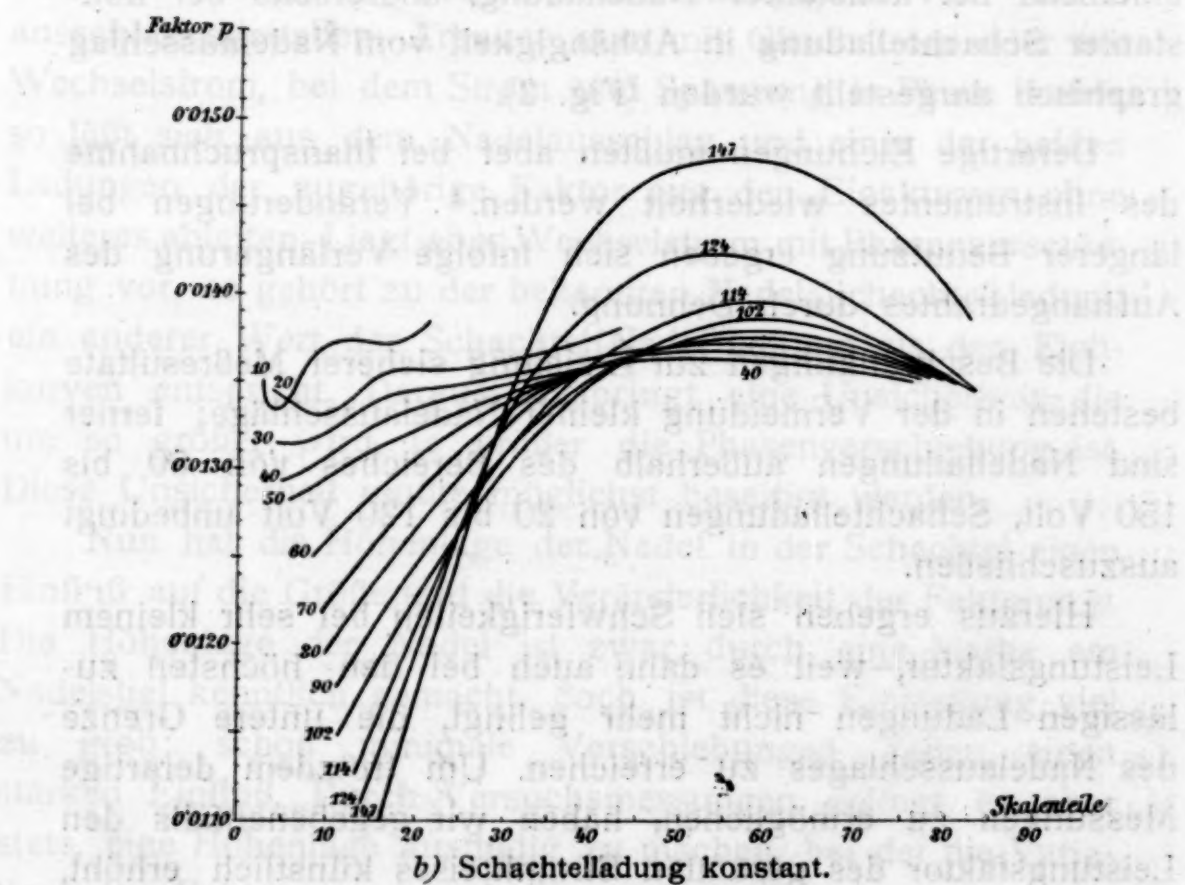
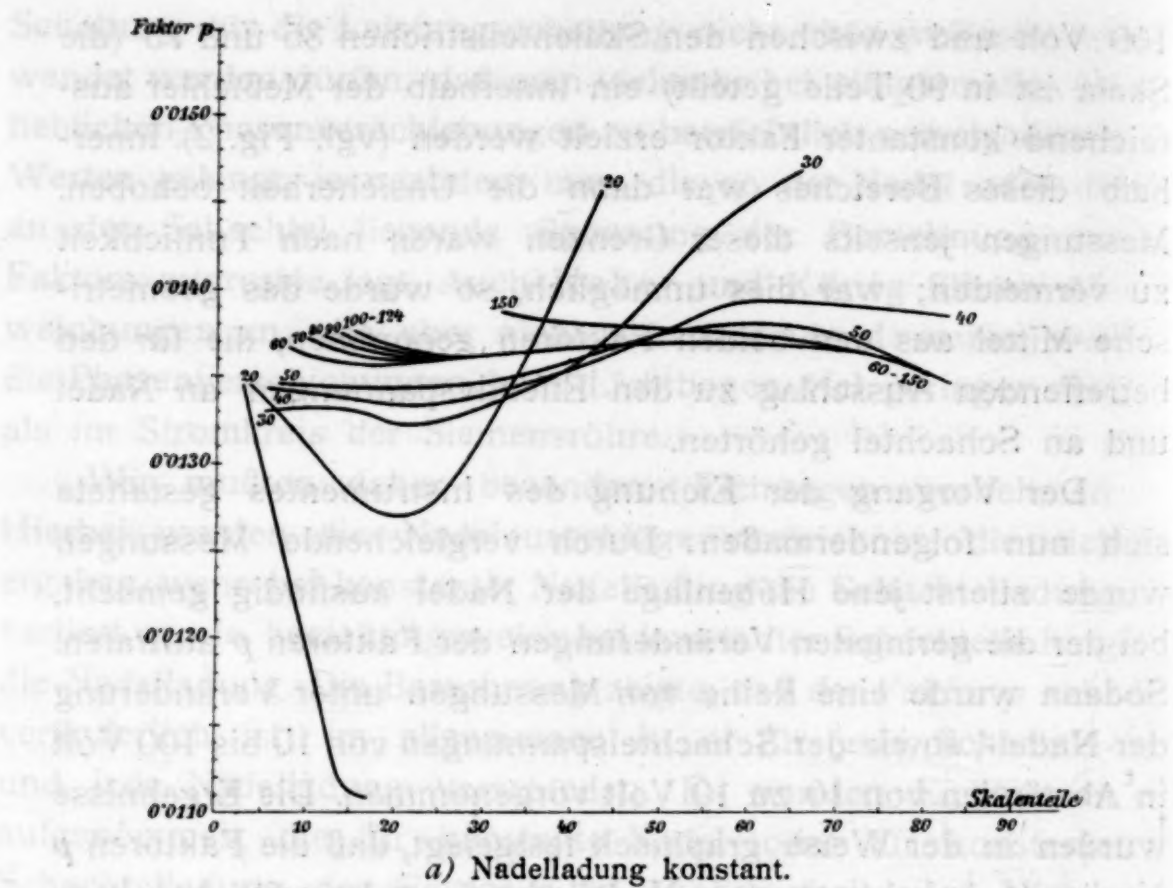


Fig. 2.

Eichkurven für die Leistungsmessung.

Die den einzelnen Kurven beigesetzten Zahlen bedeuten die bei der Eichung konstant gehaltene Nadel-, beziehungsweise Schachtelladung in Volt.

Stromkreis eingeschaltet und die auf den Widerstand entfallende Teilleistung in Abzug gebracht wurde. Dies hat es uns ermöglicht, selbst Leistungsfaktoren der Größe 0·2 mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

b) Messungen im Stromkreise der Siemensröhre.

1. Messungen der elektrischen Größen des gesamten Sekundärkreises.

Die Spannungsmessung erfolgte teils mit Hilfe von Hochspannungsvoltmetern der Firma Hartmann & Braun (bis 10.000 Volt) oder durch Messung der Primärspannung nach Bestimmung des jeweiligen Transformationsverhältnisses des Transformators, teils auf elektrometrischem Wege. Die elektrometrische Messung geschah in der Weise, daß die Sekundärklemmen des Transformators durch einen großen induktionsfreien Widerstand geschlossen und an einem aliquoten Teile der Spannungsabfall festgestellt wurde.

Als Spannungsteiler diente ein Flüssigkeitswiderstand (Borsäure-Mannitlösung mit Platinelektroden), der aus mehreren hintereinander geschalteten Systemen U-förmig gebogener Glasröhren von 0·6 cm lichter Weite gebildet wurde. Durch Einhängen der Röhren in Isolatoröl konnte eine störende Erwärmung auch bei hoher Belastung vermieden werden. Der Gesamtwiderstand betrug entweder $2 \cdot 10^6$ oder $4 \cdot 10^6$ Ohm; bei dem ersten Rohrsystem waren an einem Ende mehrere Platindrähte mit herausragenden Ösen in kleinen Abständen eingeschmolzen; die Endelektrode wurde mit dem geerdeten Pol des Transformators verbunden; an den einzelnen Platindrähten konnten verschiedene Teilspannungen abgenommen werden. Das Teilungsverhältnis wurde vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt.

Die Schaltung des Elektrometers war die idiostatische; ist das Spannungsverhältnis am Spannungsteiler n , der Nadelausschlag a , der Faktor des Instrumentes für diesen Nadelausschlag p , so ist die Gesamtspannung

$$E = n \cdot \sqrt{\frac{a}{p}}$$

Zur Strommessung wurde in den Stromkreis der Siemensröhre ein bekannter induktionsfreier Widerstand (W_1) gelegt. Als Meßwiderstände dienten induktionsfrei gewickelte Metallwiderstände der Firma Hartmann & Braun von 1000 bis 100.000 Ohm, zuweilen auch ein Flüssigkeitswiderstand. Das Elektrometer ergab bei idiostatischer Schaltung durch Messung der Spannung an den Enden dieses Widerstandes die Stromstärke

$$J = \frac{1}{W_1} \sqrt{\frac{a}{p}}.$$

Zur Leistungsmessung muß eine der Stromstärke proportionale und phasengleiche Spannung, z. B. an die Nadel,

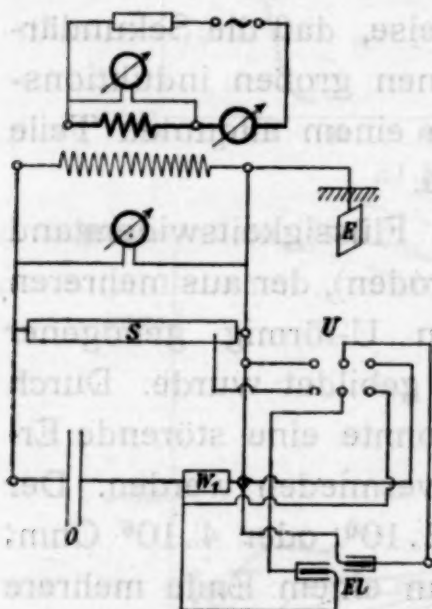


Fig. 3.

Schaltungsschema.

S Spannungsteiler.

O Ozonröhre.

El Elektrometer.

U Umschalter.

E Erde.

eine der Gesamtspannung proportionale und phasengleiche Teilspannung an die Schachtel gelegt werden oder umgekehrt. Zu diesem Zwecke wurde die Nadel an die Enden des wie bei der Strommessung geschalteten Widerstandes W_1 gelegt, die Schachtelhälften mit den Zwischenkontakten des Spannungsteilers verbunden. Je eine Hälfte der Nadel und der Schachtel war geerdet.

Das Schaltungsschema ergibt sich aus der nebenstehenden Fig. 3. Diese Schaltung ermöglicht unter Verwendung des Umschalters U mit demselben Instrumente in kurzer Aufeinanderfolge Leistung und Stromstärke zu messen. Dies war nach den Ergebnissen der Eichun-

gen deswegen erforderlich, weil für die Leistungsmessung unter Umständen die an der Nadel und an der Schachtel liegenden Spannungen bekannt sein mußten.

In der einen Lage des Umschalters sind sowohl Nadel wie Schachtel an die Enden des Widerstandes W_1 geschaltet;

der Ausschlag gibt somit die Stromstärke. In der anderen Lage bleibt (z. B.) die Schachtel an den Klemmen des Widerstandes W_1 , der leicht zu variieren ist, während die Nadel an den Spannungsteiler geschaltet wird; der Ausschlag ist dann der Leistung proportional. Da die Gesamtspannung sowie das Teilungsverhältnis n jeweils bekannt waren und die Stromstärke vor und nach jeder Leistungsmessung ermittelt wurde, da somit die an Nadel und Schachtel liegenden Spannungen gegeben waren, ließ sich auf Grund der Eichungen aus dem Nadelausschlag die Leistung berechnen.

2. Feststellung der elektrischen Größen an den äußeren Belägen der Siemensröhre.

Die in der dargestellten Weise ausgeführten Messungen ergeben auf direktem Wege den Strom (J), die Leistung (L) und die Spannung (E) im Gesamtkreis. Ein Teil dieser Leistung und Spannung entfällt aber auf den aus meßtechnischen Gründen der Siemensröhre vorgeschalteten Normalwiderstand W_1 . Die im Ozonisator verbrauchte Leistung (L_a) ergibt sich aus der Gesamtleistung nach Abzug des Betrages $J^2 \cdot W_1$. Zur Berechnung der Spannung an der Siemensröhre muß berücksichtigt werden, daß die Teilspannung an dem selbstinduktionsfreien Widerstand W_1 mit dem Strom in Phase läuft, während Strom und Spannung am Ozonisator im allgemeinen sehr stark gegeneinander verschoben sind. Die Gesamtspannung, deren rechnerische Phasenverschiebung gegen den Strom aus der Leistungsmessung bekannt ist, setzt sich geometrisch aus den beiden Teilspannungen zusammen. Die vektorielle Zusammenstellung der Gesamtspannung und der Teilspannung am Widerstand führt zu der folgenden bequemen Näherungsformel zur Berechnung der Spannung an der Siemensröhre:

$$E_a = E - \frac{L \cdot W_1}{E}.$$

3. Messungen der elektrischen Größen an der Gasstrecke.

Die elektrischen Größen an den äußeren Belägen der Siemensröhren sind für die unter Einwirkung der elektrischen

Entladungen stattfindenden Gasreaktionen nur indirekt von Bedeutung; wichtig sind hingegen die Verhältnisse an der Gasstrecke selbst. Wir knüpften an die Darlegungen von Warburg und Leithäuser¹ über die Wirkungsweise der Siemensröhre als der eines zusammengesetzten Kondensators an und konnten sodann den Weg festlegen, der es gestattet, aus den Messungen an den äußeren Belägen jeweils auch die Werte der elektrischen Größen an der Gasstrecke zu berechnen. Wir haben hierüber an anderer Stelle berichtet.² Unsere Siemensröhren wurden von zwei konzentrischen Glasröhren gebildet, welche die Gasstrecke einschlossen. Man kann sich die Siemensröhre schematisch als ein System vorstellen, in dem ein reines Dielektrikum (Glas) und die Gasstrecke hintereinander geschaltet sind. Letztere wirkt unterhalb der sogenannten Durchschlagsspannung ebenfalls vornehmlich als Dielektrikum, oberhalb der Durchschlagsspannung zum größten Teil als Leiter, dies um so mehr, je größer die Ionisierung ist. Um nun das Glasdielektrikum in dem verwendeten Siemensrohr gesondert zu definieren, wurde die Gasstrecke unter Ersatz durch einen guten Leiter (Quecksilber, verdünnte Schwefelsäure) ausgeschaltet und dann einerseits das Verhältnis von Strom zu Spannung (Kapazität der Glasröhren), andererseits die durch das Glas hervorgerufene Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung (Leistungsfaktor) festgestellt. Der gesamte Strom, der die Siemensröhre, also auch die Gasstrecke durchfließt, ist gleichzeitig Lade-, beziehungsweise Entladestrom des vorgeschalteten Glaskondensators; somit ergibt sich mit Hilfe der vorher bestimmten Kapazität des Glases aus der Stromstärke sofort auch die Spannung am Glase. Die Gesamtspannung (E_a) des Systems setzt sich geometrisch aus der Teilspannung am Glasdielektrikum (E_D) und an der Gasstrecke (E_i) zusammen; nach Messung der Gesamtspannung und des Gesamtleistungsfaktors $\frac{L_a}{E_a \cdot J}$ sind durch vektorielle

¹ E. Warburg, Verh. D. phys. G., 1903, 382; E. Warburg und G. Leithäuser, Ann. Phys. (4), 28, 1 (1909).

² Z. Ech., 19, 330 (1913).

Zusammensetzung dieser Werte mit den zugehörigen Größen am Dielektrikum schließlich die Spannung (E_i), der Leistungsfaktor (k_i) und somit auch die Leistung an der Gasstrecke ($L_i = J \cdot E_i k_i$) gegeben. Die vektorielle Berechnung läßt sich entweder graphisch nach Fig. 4 oder mit ausreichender Genauigkeit nach der Näherungsformel

$$E_i^2 = E_a^2 + E_D^2 - 2 E_a \cdot E_D (\sqrt{1 - k_a^2} + k_a \cdot k_D)$$

ausführen.

An allen verwendeten Siemensröhren haben wir die charakteristischen Kurven für den Verlauf von Stromstärke,

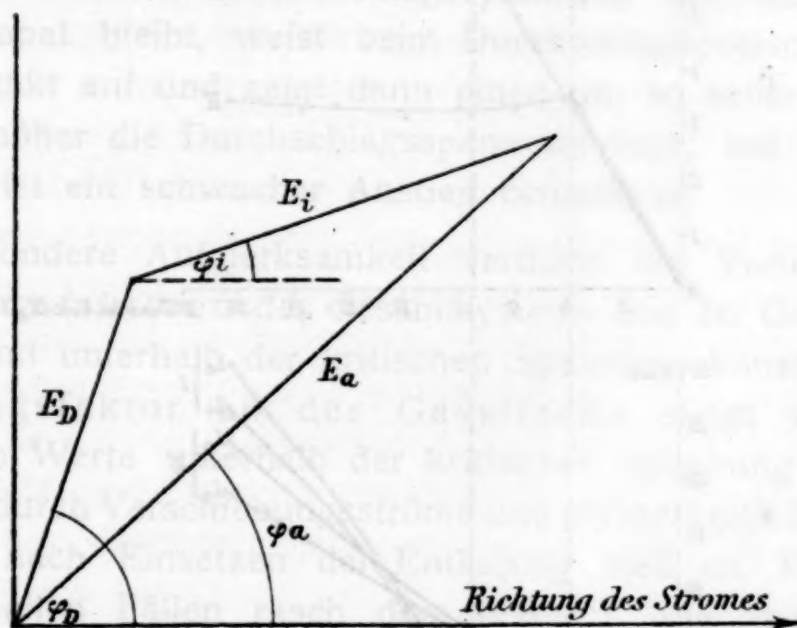


Fig. 4.

Leistung und Leistungsfaktor bei wachsender äußerer Spannung aufgenommen und aus den an den äußeren Belägen gewonnenen Werten die charakteristischen Kurven für die Gasstrecke berechnet. Hierbei mußte berücksichtigt werden, daß schon geringfügige Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Gases beträchtliche Abweichungen verursachen. Die charakteristische Kurve wurde daher bei so stark strömendem Gase (Luft) aufgenommen, daß innerhalb der Zeitdauer der Messung eine merkliche Verschiebung der Verhältnisse nicht eintrat. Zur Veranschaulichung des Verlaufes der Charakteristiken entnehmen wir einer früheren Arbeit¹ das umstehende Kurvenblatt (Fig. 5), das für ein be-

¹ Ehrlich und Russ, Z. Ech., 19, 335 (1913).

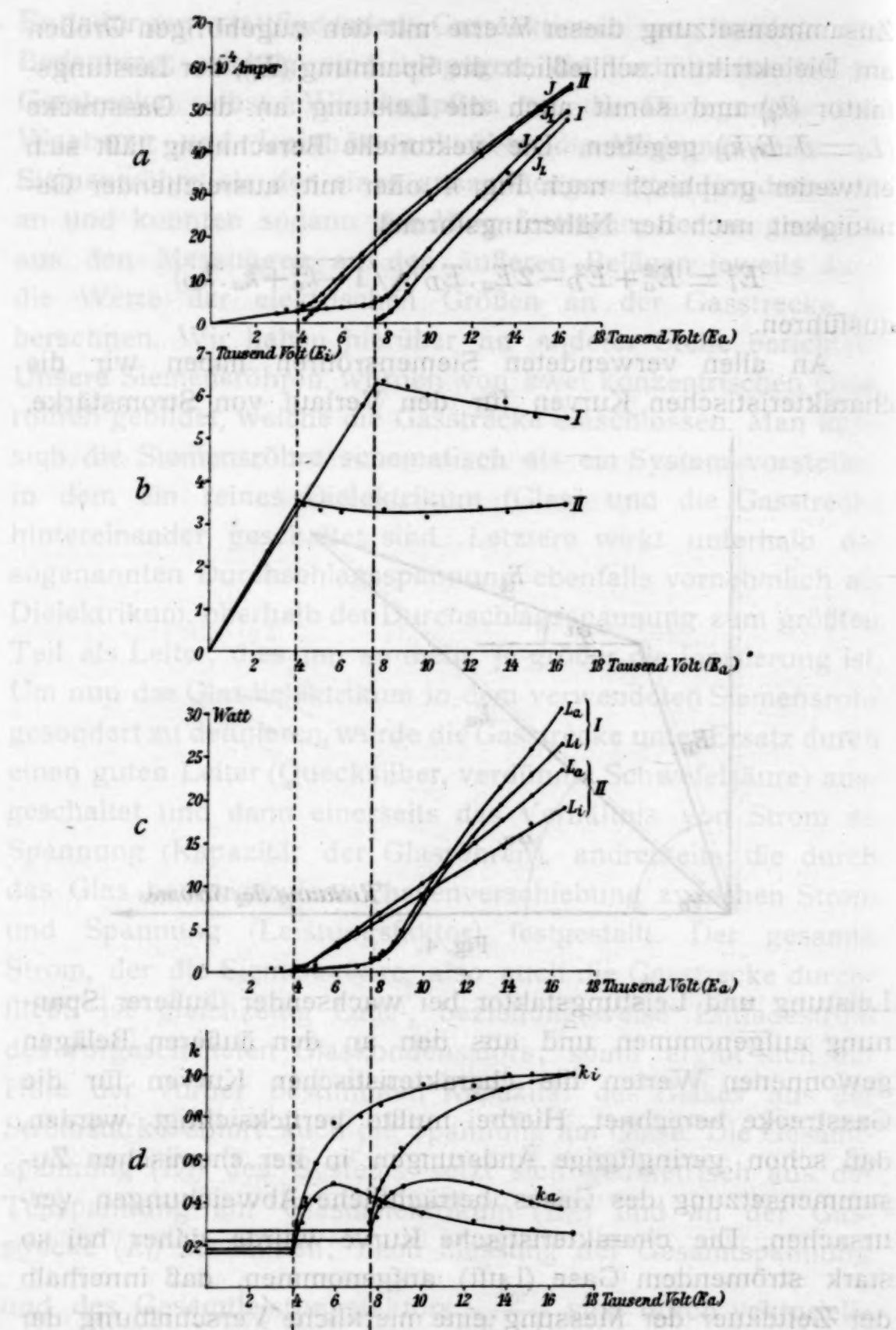


Fig. 5.

- a) Gesamtstrom — Ionisierungsstrom — Gesamtspannung.
- b) Spannung an der Gasstrecke — Gesamtspannung.
- c) Gesamtleistung — Leistung an der Gasstrecke — Gesamtspannung.
- d) Leistungsfaktoren — Gesamtspannung.

stimmtes Siemensrohr die Änderungen der elektrischen Größen bei 1 Atmosphäre Gasdruck (I), beziehungsweise $\frac{1}{2}$ Atmosphäre (II) wiedergibt.

Schon geringfügige Beimengung von fremden Gasen beeinflussen die Durchschlagsspannung, d. i. jene geringste Spannung, bei der unter den gegebenen Bedingungen die Entladung eben einsetzt. Sie ist durch den plötzlichen starken Anstieg des Leistungsverbrauches wie der Stromstärke gekennzeichnet. Der Verlauf der Spannung an der Gasstrecke, die unterhalb der Durchschlagsspannung der Stromstärke proportional bleibt, weist beim Durchschlagspotential einen Knickpunkt auf und zeigt dann einen um so schärferen Abfall, je höher die Durchschlagsspannung liegt; bei niedrigen Werten ist ein schwacher Anstieg bemerkbar.

Besondere Aufmerksamkeit verdient die Variation der Leistungsfaktoren des Gesamtsystems und der Gasstrecke. Beide sind unterhalb der kritischen Spannung konstant. Der Leistungsfaktor an der Gasstrecke steigt von dem niedrigen Werte unterhalb der kritischen Spannung (hervorgerufen durch Verschiebungsströme und geringfügige Leitungsströme) nach Einsetzen der Entladung steil an. Er nähert sich in allen Fällen rasch dem Werte 1. Die starke Vergrößerung des Leistungsfaktors am Gase nach Eintritt der Entladung bewirkt zunächst auch eine Erhöhung des Gesamtleistungsfaktors; dieser erreicht bei wachsender äußerer Spannung ein Maximum, nach dessen Überschreitung infolge des relativen Zurücktretens der Spannung an der Gasstrecke ein Abfall gegen jenen Grenzwert stattfindet, der dem Glase unter Kurzschließung der Gasstrecke zukommt.¹

Für die weiteren Betrachtungen ist der Ionisierungsstrom von besonderer Wichtigkeit. Das Gas wirkt auch nach Eintritt der Entladung noch als Dielektrikum, zumal in jeder Periode des Wechselstromes Ionisierung immer nur nach Überschreiten der jeweiligen Durchschlagsspannung ein- und nach Unterschreitung einer Minimalspannung immer wieder

¹ Vgl. Z. Ech., I. c., 331.

aussetzt. Bei großer Gesamtstromstärke tritt der dielektrische Verschiebungsstrom relativ stark zurück und wird durch die gewöhnlich eintretende Erniedrigung der Spannung am Gase auch absolut verringert. Sonst kann der Verschiebungsstrom auch Werte erreichen, die gegenüber dem Ionisierungsstrom in Betracht zu ziehen sind. Für die chemischen Reaktionen kommt aber nur der ionisierende Anteil des Stromes in Betracht. Einer einwandfreien messenden Festlegung der Teilströme stellen sich Schwierigkeiten in den Weg. Die nicht ionisierenden Teilströme bestehen in Leitungsströmen unterhalb der Durchschlagsspannung, die der vorliegenden Ionisierung entsprechen, und in Verschiebungsströmen. Somit ließe sich die Größe der Ströme und die zugehörige Phasenverschiebung nur für den jeweilig herrschenden Grad der Ionisierung im Gase definieren, der nicht ohne weiteres fixiert werden kann. Wenn aber das Gas den Entladungsraum mit sehr großer Geschwindigkeit durchströmt, so daß angenommen werden kann, daß der Entladung immer nur Frischgas ausgesetzt wird, läßt sich ein Anhaltspunkt für den nicht ionisierenden Anteil des Gesamtstromes aus den Messungen unterhalb der Durchschlagsspannung gewinnen. Wir haben in diesem Sinne für die Berechnung der Größe des Verschie-

bungsstromes die Kapazität der Gasstrecke $\frac{J}{E_i}$ unterhalb der kritischen Spannung und ferner die Verschiebung dieses Stromes gegen die Gasspannung, d. i. den zugehörigen konstanten Leitungsfaktor (k_v) zugrunde gelegt. Die vektorielle Zusammenstellung dieser Werte mit den jeweils bestimmten Größen des Gesamtstromes liefert den Leitungsstrom nach der folgenden Formel, die ohne Vernachlässigung einzelner Glieder gebraucht werden muß:

$$J_L = \sqrt{J^2 + J_v^2 - 2 J \cdot J_v (\sqrt{1 - k_i^2 - k_v^2} + k_i^2 k_v^2 + k_i \cdot k_v)}.$$

Die auf den Ionisierungsstrom entfallende Teilleistung berechnet sich zu

$$L_L = L_i - E_i \cdot J_v \cdot k_v.$$

Die Berechnung des Leistungsfaktors des Ionisierungsstromes in Bezug auf die zugehörige Teilleistung stößt auf

die Schwierigkeit, daß auch nur ein Teil der Gasspannung ionisierend wirkt. Die Messungen weisen darauf hin, daß Leitungsstrom und erzeugende Teilspannung in Phase laufen.

Die Berechnung des Ionisierungsstromes für die Entladung im ruhenden oder schwachströmenden Gase läßt sich nach den obigen Gesichtspunkten nicht vornehmen, weil für diesen Fall die Werte der Verschiebungsströme ohne neue Annahme nicht bekannt sind. Nun konnten wir eine große Anzahl von Messungen unter den verschiedensten Bedingungen ausführen und berechnen; hierbei ergab sich empirisch, daß der Ausdruck

$$\frac{L_i}{E_i \cdot J_L} \left(\frac{\text{Gesamtleistung an der Gasstrecke}}{\text{Gesamtspannung an der Gasstrecke} \cdot \text{Ionisierungsstrom}} \right)$$

mit ausreichender Genauigkeit stets den Wert 1 besitzt. Da der wahre Leistungsfaktor nach

$$\frac{L_L}{E_L \cdot J_L} \left(\frac{\text{Ionisierende Teilleistung}}{\text{Ionisierende Teilspannung} \cdot \text{Ionisierungsstrom}} \right)$$

zu berechnen wäre und ebenfalls den Wert 1 besitzt, so erkennt man beim Vergleich der beiden Ausdrücke, daß das Verhältnis $\frac{L_L}{L_i}$ mit dem Verhältnis $\frac{E_L}{E_i}$ ziemlich übereinstimmt.

Tabelle 3.

Stark strömende Luft.

Versuchs-Nummer	Siemensrohr	Innenradius des Gasringes in Millimetern	Elektrodenabstand in Millimetern	Gasdruck in Atmosphären	Meßbereich für J_L in 10^{-4} Ampere	Mittelwert von $\frac{L_i}{E_i \cdot J_L}$	Mittlere Abweichungen, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate
22	II	17.5	4.0	1	5.0—47.9	1.00	± 0.02
23	II	17.5	4.0	0.5	2.4—55.7	0.94	± 0.02
67	IV	17.75	1.15	1	5.7—51.9	(0.98)	± 0.01
80	V	17.5	12.5	0.5	16.7—48.2	1.00	± 0.01
126	VI	6.3	6.3	1	16.5—58.5	(0.96)	± 0.04

Somit läßt sich der Leitungsstrom J_L in erster Annäherung einfach berechnen, wenn die Gesamtleistung an der Gasstrecke durch die Gesamtspannung an der Gasstrecke dividiert wird: $J_L = \frac{L_i}{E_i}$.

Die elektrischen Größen, vor allem die Größen an der Gasstrecke lassen sich in der beschriebenen Weise feststellen, und zwar werden

A. direkt gemessen:

1. vor und nach der Versuchsgruppe: die Konstanten des Dielektrikums (Leistungsfaktor k_D und Kapazität $\frac{E_D}{J}$);
2. während der Entladung: Gesamtspannung E_a , Strom J und Gesamtleistung L_a (Leistungsfaktor k_a);

B. indirekt berechnet:

1. Teilspannung am Gase E_i , Leistungsverbrauch im Gase L_i , Leistungsfaktor k_i ;
2. Ionisierungsstrom J_L .

Die Veränderung der elektrischen Größen im Laufe der Entladung.

In unserer ersten Arbeit¹ haben wir den Verlauf der Ozon- und Stickstoffpentoxydbildung im abgeschlossenen Gasgemisch an Hand der Druckänderungen und der chemischen Messungen näher verfolgt. Wir bezeichneten den ersten Abschnitt der Entladungsvorgänge bis zum Eintritte des Druckminimums als Ozonperiode, weil hier in Gegenwart von überschüssigem Ozon eine stete Nachbildung von Stickoxyd stattfindet; den zweiten Abschnitt, bei dem die Zersetzung des N_2O_5 über $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2$ in Stickstoff und Sauerstoff erfolgt, nannten wir kurzerhand die NO_2 -Periode.

Die folgenden Versuche wurden in der gleichen Anordnung ausgeführt, wie sie p. 927 unserer ersten Arbeit

¹ Monatshefte für Chemie, 32, 917 (1911).

abgebildet ist. Auch die Arbeitsweise, die rechnerische Verwertung der Druckmessungen, sowie die analytische Methodik blieben unverändert. Wir arbeiteten zunächst mit sinusförmigem Wechselstrom von 50 Perioden, der in einen Induktionsapparat auf Hochspannung transformiert wurde. Die elektrischen Messungen erfolgten in gewissen Zeitabständen abwechselnd mit den Druckablesungen am Quecksilbermanometer. Nur in einem Punkte ist eine Änderung der Arbeitsweise zu besprechen: Wir führten früher die Entladungen in der Weise aus, daß der im Primärkreis dem Transformator vorgeschaltete Regulierwiderstand während des ganzen Versuches konstant gehalten wurde; dann war stets bis zum Druckminimum ein geringer Anstieg der Sekundärspannung, bei Wechselstrom auch ein Anstieg der Stromstärke im Primärkreis zu verzeichnen.¹ Zur Vereinfachung der elektrischen Messungen wurde bei den folgenden Versuchen die Sekundärspannung konstant gehalten. Hierbei ergab sich eine kleine Verschiebung, die berücksichtigt werden mußte. Wir hatten nämlich bei unserer früheren Arbeitsweise gefunden, daß der Zuwachs der Stickoxydkonzentration während der Ozonperiode bis zu erheblichen N_2O_5 -Konzentrationen konstant blieb; dadurch war eine sehr einfache Berechnung der Konzentration an Ozon und Stickstoffpentoxyd aus den Druckmessungen gegeben, da im Druckminimum neben N_2 und O_2 praktisch nur N_2O_5 , vorher nur O_3 und N_2O_5 angenommen werden konnte. Das Konstanthalten der Spannung während eines Entladungsversuches bedeutete nun bei den höheren N_2O_5 -Konzentrationen eine kleine Erniedrigung der Spannung gegenüber den Bedingungen der früheren Versuche, die sich in einer Verringerung der Stickoxydbildungsgeschwindigkeit äußern mußte. Daher waren jedenfalls noch besondere chemische Messungen vorzunehmen und dies geschah in folgender Weise: Ein Gesamtversuch wurde unter bestimmter sekundärer Spannung in seinem zeitlichen Verlaufe verfolgt, wobei die Druckablesungen und elektrischen Messungen festgelegt wurden. Unmittelbar darauf wurden der Reihe nach mehrere Versuche

¹ L. c., p. 745.

unter gleichen Bedingungen ausgeführt, aber innerhalb der Ozonperiode nach wechselnder Einwirkungsdauer der Entladung abgebrochen; die Reaktionsprodukte wurden sodann analytisch bestimmt. Den Abschluß der Versuchsreihe bildete dann nochmals ein Gesamtversuch.¹ Die aus den Zwischenversuchen gewonnenen analytischen Ergebnisse wurden nun auf den einen der beiden Gesamtversuche unter Zugrundelegung der zugehörigen korrigierten und reduzierten Druckablesungen bezogen.

Wir haben die Veränderung der elektrischen Größen in Beziehung zu den chemischen Vorgängen in demselben Siemensrohr (II) untersucht, das wir auch für unsere rein chemischen Messungen zumeist verwendet hatten. Wir geben nochmals die Dimensionen:²

	$r_1 = 16.4 \text{ mm}$	} inneres Glasrohr
	$r_2 = 17.5 \text{ mm}$	
Elektrodendistanz.....	4.0 mm	Gasstrecke
	$r_3 = 21.5 \text{ mm}$	} äußeres Glasrohr
	$r_4 = 22.8 \text{ mm}$	
Länge des Entladungsraumes	30.0 cm	
Elektrodenoberfläche des inneren Glasrohres	330.0 cm ²	
Abgeschlossenes Gasvolumen (0°, 760 mm)	141 cm ³	

Die für dieses Siemensrohr zur Zeit der Durchführung der folgenden Versuche charakteristischen elektrischen Größen, die für rasch strömende, P₂O₅-trockene Luft aufgenommen wurden, sind bereits in Fig. 5 graphisch dargestellt.³

Vor der folgenden Versuchsreihe wurden die Konstanten des Glasdielektrikums bestimmt. Es ergab sich die Kapazität

$$\frac{J}{E} \text{ zu } 3.54 (\pm 0.01) \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{Ampere}}{\text{Volt}} \right);$$

¹ Dieser letzte Versuch zeigte stets gegenüber dem ersten Versuch eine kleine Verschiebung in den zeitlichen Bedingungen.

² L. c., p. 715.

³ Die zugrunde liegenden Zahlenwerte finden sich: Z. Ech., 19, 334 (1913).

demgegenüber zeigte der Leistungsfaktor k_D in diesem Siemensrohr bei niedrigen Stromstärken einen ausgeprägten Gang, während sich in anderen untersuchten Fällen auch für diesen Wert über den gesamten Meßbereich konstante Zahlen ergaben:

J	k_D
$7 \cdot 10^{-4}$	0.065
18. »	0.09
35. »	0.055
ab 40. »	0.048 ± 0.001 konstant.

Wir geben nun die für eine bestimmte Sekundärspannung durchgeführte vollständige Versuchsreihe wieder. Die Versuche 41 und 47 sind die Gesamtversuche, die den Anfang, beziehungsweise den Schluß der Reihe bildeten. Die Ergebnisse der chemischen Konzentrationsbestimmungen am Ende der einzelnen Zwischenversuche sind auf den Versuch 47 bezogen, den wir mit allen Details des Versuchsprotokolls zugleich als Beispiel für Messungen und Berechnungen wiedergeben. Zum Vergleich wird auch der zu Anfang der Versuchsreihe ausgeführte Versuch 41 in gekürzter Form angeführt. Die Zwischenversuche sind nur in Form einer zusammenfassenden Tabelle verzeichnet.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

E	Spannung an den Sekundärklemmen des Transformators	} in Volt,
E_a	Spannung an den äußeren Belägen der Siemensröhre	
E_D	Spannung am Dielektrikum	
E_i	Spannung an der Gasstrecke	
J	Gesamtstrom	} in 10^{-4} Ampere,
J_v	Verschiebungsstrom in der Gasstrecke	
J_L	Leitungs(Ionisierungs)strom im Gas	
L_a	Gesamtleistung	} in Watt,
L_D	Leistungsverbrauch im Dielektrikum	
L_i	Leistungsverbrauch in der Gasstrecke	
L_L	Leistungsverbrauch für den Leitungsstrom	
k_a	Leistungsfaktor des Gesamtsystems,	
k_D	Leistungsfaktor im Dielektrikum,	

- k_i Leistungsfaktor in der Gasstrecke,
- k_v Leistungsfaktor in der Gasstrecke unterhalb des Minimumpotentials,
- k_L Leistungsfaktor für den Leitungsstrom.

Ferner gelten:

- W_1 in den Stromkreis der Siemensröhre geschalteter Normalwiderstand in 10^4 Ohm,
- a_J Elektrometerrausschlag (auf Null reduziert) bei der Strommessung,
- p_J der zu a_J gehörige Faktor laut Eichkurve,
- a_L Elektrometerrausschlag (reduziert) bei der Leistungsmessung,
- p_L der zu a_L gehörige Faktor laut Eichkurve,
- n Spannungsverhältnis am Spannungsteiler,
- L vom Elektrometer angezeigte Gesamtleistung.

Tabelle 4.

Versuch 47.

 $E = 12250$ Volt; $E_a = 12200$ Volt.Luft, Gasdruck 733.1 mm Hg.

a) Druckablesungen.

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Minderdruck	Temperaturvorsprung ¹	Reduzierter Minderdruck	Volumprozent NO, bezogen auf das	
		in Millimetern Hg			Anfangsgas	Endgas
0	13.9	0	0	0	0	0
2	14.1	4.0	(4.0)	9.9	—	—
4	14.2	5.5	(3.5)	11.5	—	—
10	14.3	8.5	3.0	14.8	—	—
27	13.8	16.0	(2.0)	21.0	—	—
51	14.1	20.0	(2.5)	26.3	—	—
70	14.1	22.5	1.5	28.9	—	—
120	14.2	27.5	(1.0)	34.0	—	—
135	14.2	29.5	1.0	36.1	—	—
158.5	—	—	—	(37.0)	3.61	3.81
159	14.2	31.0	0	36.7	—	—

¹ Vgl. Monatshefte für Chemie, 32, 938 (1911).

b) Elektrische

Zeit	a_J	p_J	J	a_L	p_L	n	L
0	—	—	(27·0)	—	—	—	—
1	57·2	0·01360	21·6	—	—	—	—
1·5	—	—	(20·8)	37·2	0·0136	141	12·86
3	45·2	0·01350	19·3	—	—	—	—
5	72·2	0·01350	18·2	—	—	—	—
6	—	—	(17·9)	44·2	0·0136	141	11·45
8	62·2	0·01360	16·9	—	—	—	—
9·5	—	—	(16·8)	39·6	0·0136	141	10·27
12·5	—	—	(15·9)	38·7	0·0136	141	10·04
14	53·2	0·01360	15·6	—	—	—	—
16·5	51·2	0·01360	15·3	—	—	—	—
17	—	—	(15·2)	36·2	0·0136	141	9·38
22	—	—	(14·6)	35·2	0·0136	141	9·12
25	43·7	0·01350	14·2	—	—	—	—
29	41·9	0·01350	14·0	—	—	—	—
30	—	—	—	33·2	0·01345	141·5	8·73
40	—	—	—	30·2	0·01345	142	7·96
41	36·2	0·01340	13·0	—	—	—	—
52	33·2	0·01330	12·5	—	—	—	—
53	—	—	—	27·2	0·01345	142	7·18
68	—	—	(11·9)	25·8	0·01345	143	6·87
70	29·0	0·01320	11·8	—	—	—	—
118	24·8	0·01310	10·9	—	—	—	—
119	—	—	—	21·6	0·0134	144	5·80
134	—	—	—	20·8	0·0134	145	5·62
135	24·4	0·01310	10·8	—	—	—	—
142	23·2	0·01305	10·6	—	—	—	—
146	—	—	(10·5)	20·0	0·0134	145	5·42
156	21·8	0·01300	10·3	—	—	—	—
158	—	—	(10·2)	19·8	0·0134	145	5·36
158·5	26·2	0·01310	11·2	—	—	—	—

Messungen.

[illegible]

Tabelle 5.

Versuch 41.

 $E_a = 12200$ Volt.

Luft, Gasdruck 746 mm Hg.

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Reduzierter Minderdruck	J	L_a	k_a	E_i	L_i	k_i
0	15.7	0	(28)	(16.5)	0.48	6150	15.0	0.89
3	—	—	19.5	—	—	—	—	—
5	16.1	11.1	(18.5)	12.4	0.55	8150	11.5	0.76
8	—	—	17.1	—	—	—	—	—
9	—	—	(16.8)	11.3	0.56	8540	10.6	0.75
15	15.7	16.6	(15.2)	10.4	0.56	8800	9.8	0.73
16	—	—	15.1	—	—	—	—	—
25	15.5	20.2	13.9	8.17	0.49	8900	7.7	0.62
35	—	—	13.0	7.55	0.47	9000	7.0	0.60
47	15.3	25.1	12.3	6.91	0.46	9200	6.4	0.57
62	—	—	11.4	6.42	0.46	9400	6.0	0.56
80	15.3	30.4	11.3	6.06	0.44	9420	5.6	0.53
104	—	—	10.7	5.61	0.43	9500	5.3	0.52
105	15.4	32.3	—	—	—	—	—	—
130	15.6	34.0	10.3	5.31	0.425	9600	5.0	0.51
145	15.7	35.4	—	—	—	—	—	—
146	—	—	10.1	5.21	0.42	9650	5.0	0.51
164	—	(36.5)	(9.8)	5.04	0.42	9700	4.8	0.505
165	—	—	11.0	—	—	—	—	—
166	15.9	29.5	(13.5)	7.33	0.455	8900	6.8	0.57
170	16.2	13.1	(21.0)	12.46	0.49	7400	11.4	0.73
171	—	—	(22)	13.6	0.50	7200	12.5	0.78
172	—	—	(22.7)	—	—	—	—	—
173	—	—	(23.8)	14.0	0.49	6850	12.8	0.79
174	—	—	24.3	—	—	—	—	—
175	16.8	7.9	(25)	14.4	0.47	6500	13.1	0.80

Für das Druckminimum (Minute 164) berechnet sich aus dem Minderdruck eine Konzentration von 3.84 Volumprozent NO, bezogen auf das Anfangsgas oder 4.02% NO, bezogen auf das Endgas.

Tabelle 6.

Versuche 41 bis 47.

$$E_a = 12200 \text{ Volt.}$$

Versuchs- Nummer	Dauer der Entladung in Minuten	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Volum- prozent O ₃	Volum- prozent NO
			bezogen auf das Anfangs- gas	
45	4	12·1	2·35	0·34
44	5	13·2	2·53	0·38
43	10	14·6	2·48	0·55
46	30	22·6	(2·27)	—
48	30	22·1	(2·3)	0·89
42	60	27·9	(1·4)	1·61
47	159	36·7	0	3·61
41	164	36·5	—	—

Im Zusammenhang mit den einzelnen in verschiedenen Stadien der Entladungsvorgänge abgebrochenen Versuchen wurde jeweils vor der analytischen Konzentrationsbestimmung der Wert der Durchschlagsspannung einige Minuten nach Abstellung der Entladung festgestellt; bei langsam gesteigerter äußerer Spannung ist der Eintritt der Entladung am Auftreten des charakteristischen Geräusches scharf zu erkennen.

Das Verhältnis zwischen Gesamtspannung (E_a) und Spannung an der Gasstrecke (E_i) bleibt bis zum Eintritte der Entladung konstant und variiert auch innerhalb einer längeren Versuchsreihe nur wenig. Die Kenntnis dieses Quotienten gestattet, die Spannung an der Gasstrecke (unterhalb der Durchschlagsspannung) aus der Gesamtspannung zu berechnen. Diese bei Aufnahme der charakteristischen Größen festgestellte Zahl betrug z. B. während dieser Versuchsreihe $0·85 \pm 1\%$.

Wir geben in der folgenden Zusammenstellung die Veränderung der Durchschlagsspannung im Laufe der Entladungsvorgänge:

Tabelle 7.

Versuchs-Nummer	Druck in Millimetern Hg	Temperatur in Graden Celsius	Zeit in Minuten (bezogen auf Versuch Nr. 47)	Gaszusammensetzung		Durchschlags-spannung	
				Volum-prozent N_2O_5	Volum-prozent O_3	E_a	E_i
				bezogen auf das Anfangsgas		Gesamt-spannung	Spannung an der Gasstrecke
29 (22)	746·5	15·5	0	0	0	7600	6450
45	740·1	14·0	4	0·17	2·35	9800	8300
44	738·9	14·9	5	0·19	2·53	10000	8500
43	742·0	14·6	10	0·28	2·48	10400	8850
48	745·0	12·4	30	0·45	(3·6)	11000	9350
42	739·0	15·5	60	0·8	(3·3)	11200	9500
47 (40)	735·1	15·8	158 (145)	1·8	0	11800	10000
40	—	—	(150)	—	0	10200	8650
40	—	—	(151)	—	0	9900	8400
41	—	—	(156)	—	0	9700	8250
51	748·1	11·1	—	Endzustand		8050	6850
33	739·2	17·1	—	Endzustand		7800	6600

In Fig. 6 sind die gewonnenen Werte graphisch dargestellt. Diagramm A zeigt die Minderdruckkurve in Millimetern Hg, sowie den Anstieg der N_2O_5 -Konzentration, ausgedrückt in Volumprozenten NO. Diagramm B verzeichnet den steilen Anstieg der Spannung an der Gasstrecke bei wachsender N_2O_5 - und O_3 -Konzentration, Diagramm C den gleichzeitigen Abfall der Stromstärke und Leistung.

Scharfe Veränderungen treten im Augenblick des N_2O_5 -Zerfalles ein; die Spannung sinkt rasch, Strom und Leistung steigen wieder an; im stationären Endzustand sind die Werte von den bei reiner Luft gewonnenen wenig verschieden; vgl. Fig. 7.

Die Änderung aller elektrischen Größen wird im wesentlichen durch die Tatsache bedingt, daß die Durchschlags-

spannung mit wachsender N_2O_5 -, beziehungsweise Ozonkonzentration stark anwächst (Diagramm B).

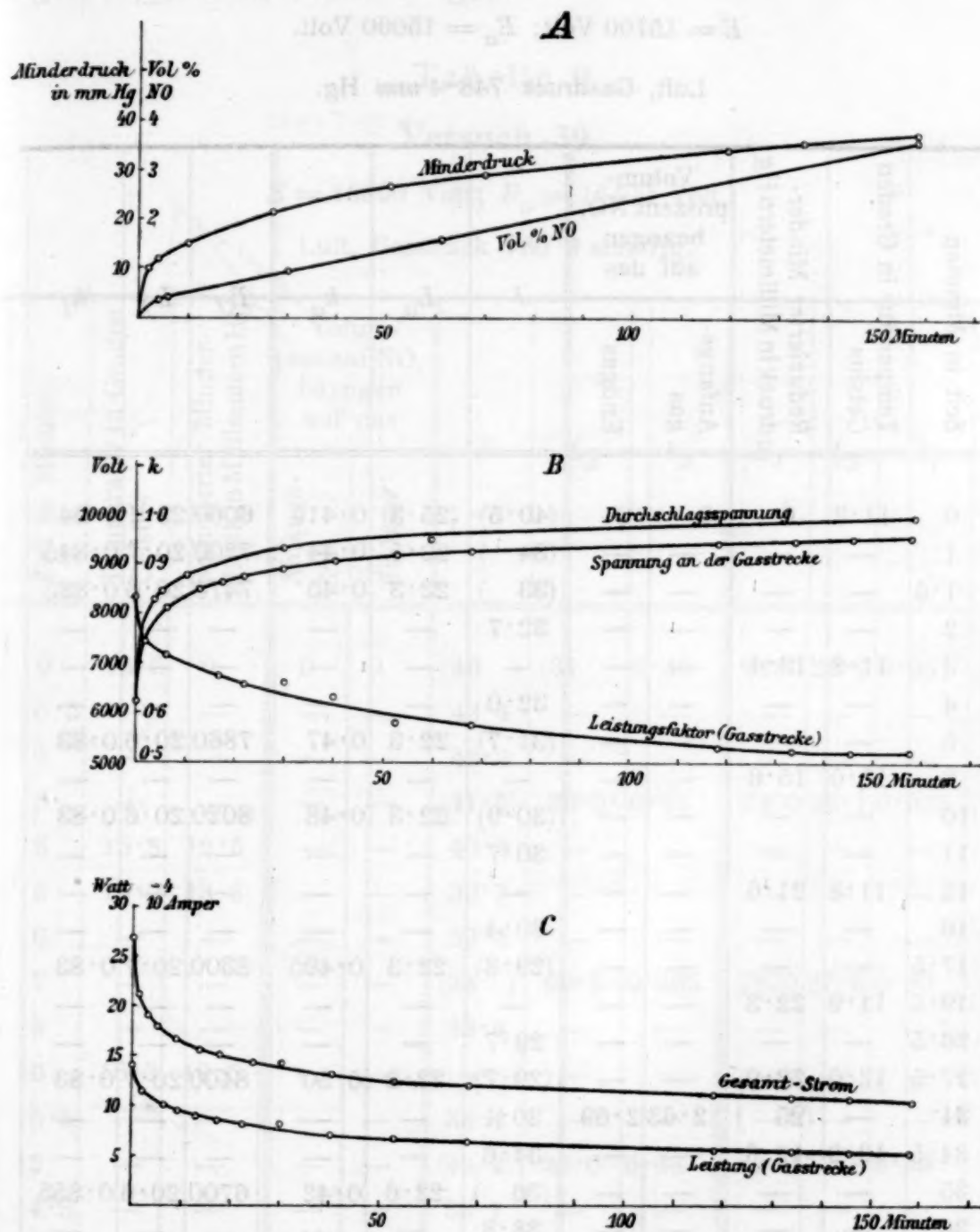


Fig. 6.

Wir fügen zur Vervollständigung des Bildes zwei Versuche an, die bei höheren Spannungen ausgeführt wurden (Nr. 51 und 39 [Fig. 7]).

Diese Versuche bieten außerdem ein Gesamtbild bis zum Eintreten des stationären Endzustandes. Der Anstieg der Stickoxydkonzentration ist hier als geradlinig angenommen.

Tabelle 8.

Versuch 51.

 $E = 15100$ Volt; $E_a = 15000$ Volt.Luft, Gasdruck 748.4 mm Hg.

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Volumprozent NO, bezogen auf das		J	L_a	k_a	E_J	L_J	k_i
			Anfangsgas	Endgas						
0	11.3	0	0	0	(40.5)	(25.3)	0.415	6060	23.1	0.94
1	—	—	—	—	(34)	22.5	0.44	7200	20.7	0.845
1.5	—	—	—	—	(33)	22.3	0.45	7470	20.6	0.835
2	—	—	—	—	32.7	—	—	—	—	—
3	11.8	13.4	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	32.0	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	(31.7)	22.3	0.47	7860	20.6	0.83
6	12.0	15.6	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	(30.9)	22.3	0.48	8020	20.6	0.83
11	—	—	—	—	30.7	—	—	—	—	—
12	11.8	21.6	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	30.4	—	—	—	—	—
17.5	—	—	—	—	(29.8)	22.3	0.495	8300	20.7	0.83
19.5	11.9	22.3	—	—	—	—	—	—	—	—
20.5	—	—	—	—	29.7	—	—	—	—	—
27.5	12.0	23.9	—	—	(29.7)	22.2	0.50	8400	20.7	0.83
34	—	(25)	2.63	2.69	30.1	—	—	—	—	—
34.5	12.2	12.3	—	—	34.6	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	(36)	22.6	0.42	6700	20.6	0.855
36	—	—	—	—	38.8	—	—	—	—	—
36.5	12.2	2.7	—	—	—	—	—	—	—	—
37.5	—	—	—	—	40.4	—	—	—	—	—
39	—	—	—	—	(41.2)	23.3	0.36	5350	21.0	0.95
40	12.4	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—
47	12.1	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
51	—	—	—	—	(43.8)	23.2	0.35	4900	20.6	0.96
52	11.7	0.3	—	—	43.8	—	—	—	—	—

Versuch Nr. 36 derselben Gruppe, der zu Anfang der Versuchsreihe aufgenommen wurde, zeigt vollkommen analogen Verlauf mit dem Obigen.

Tabelle 9.

Versuch 39.

$E = 16850$ Volt; $E_a = 16400$ Volt.

Luft, Gasdruck $730 \cdot 3$ mm Hg.

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Volumprozent NO, bezogen auf das		J	L_a	k_a	E_J	L_J	k_i
			Anfangsgas	Endgas						
0	15.6	0	0	0	(46)	(31)	0.40	6200	28.0	0.96
0.5	—	—	—	—	43.4	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	42.3	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	(41.5)	30.5	0.45	7400	28.1	0.915
3	15.8	12.5	—	—	40.3	—	—	—	—	—
5	16.0	13.8	—	—	39.7	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	39.4	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	(38)	29.8	0.465	7870	27.6	0.90
8	—	—	—	—	38.4	—	—	—	—	—
10	16.2	18.5	—	—	—	—	—	—	—	—
10.5	—	—	—	—	38.4	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	(38.2)	30.0	0.48	8200	27.8	0.89
14.5	—	—	—	—	38.1	—	—	—	—	—
15	16.5	22.3	—	—	—	—	—	—	—	—
21	15.7	26.6	—	—	38.2	—	—	—	—	—
23	—	(28)	2.95	3.06	(33.2)	(29.9)	0.48	8200	27.8	0.89
24	—	—	—	—	45.1	—	—	—	—	—
24.5	—	—	—	—	46.1	—	—	—	—	—
29	—	—	—	—	49.0	—	—	—	—	—
30	15.2	0.3	—	—	(49.0)	30.2	0.375	5700	26.9	0.965

Versuch 51.

Versuch 39.

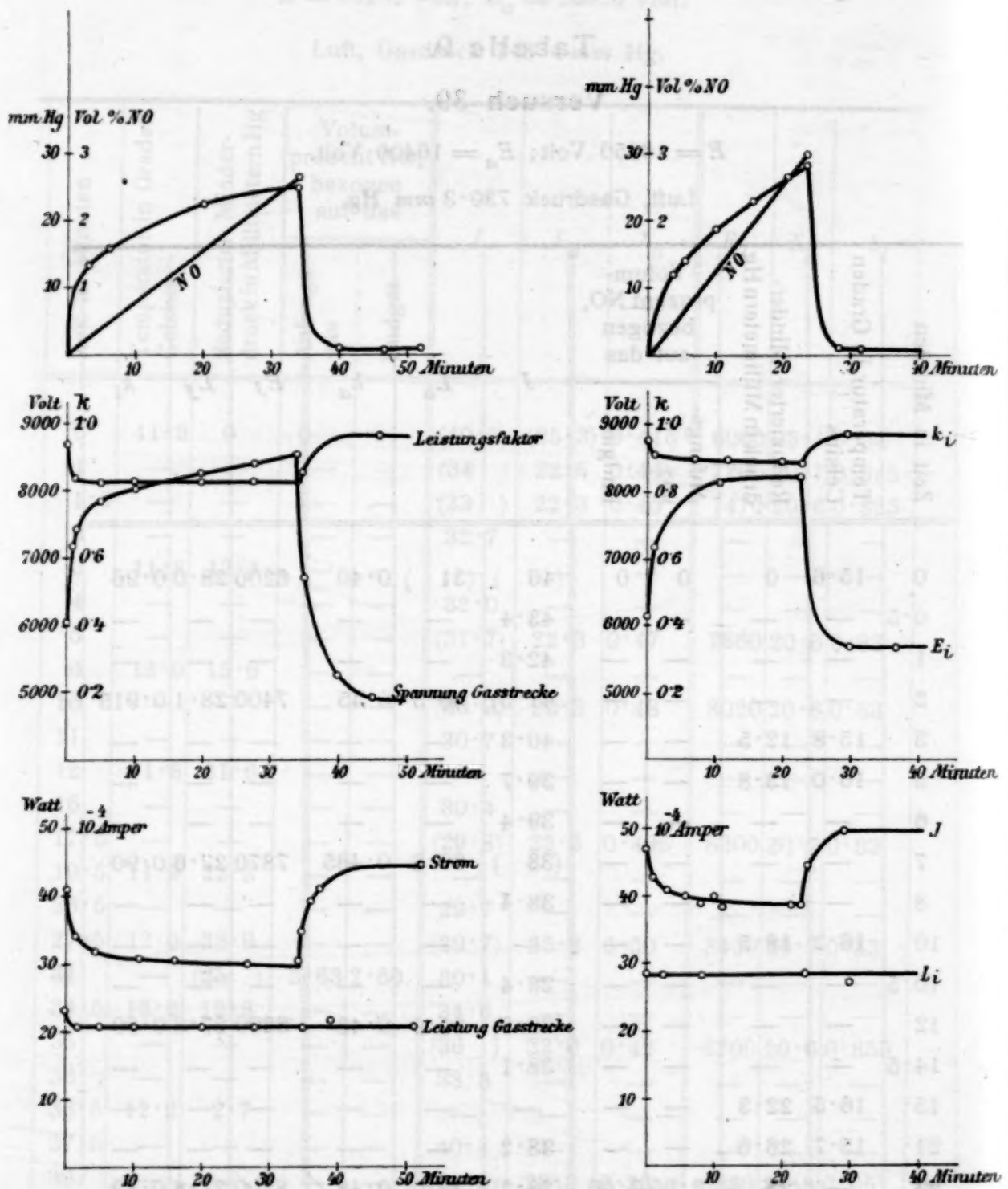


Fig. 7.

Im Anschluß hieran erwähnen wir noch zwei im gleichen Siemensrohr, aber unter vermindertem Gasdruck ($1/2$ Atmosphäre) ausgeführte Gesamtversuche:

Tabelle 10.

Versuch 50.

$$E_a = 10000 \text{ Volt.}$$

Luft, Gasdruck $370 \cdot 1 \text{ mm Hg.}$

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Volumprozent NO, bezogen auf das		J	L_a	k_a	E_J	L_J	k_i
			Anfangsgas	Endgas						
0	11.2	0	0	0	(29)	(10.4)	0.36	3400	8.9	0.90
0.5	—	—	—	—	27.6	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	26.8	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	(26.8)	10.3	0.38	3800	8.9	0.875
3	11.5	13.1	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	(26.8)	10.2	0.38	3800	8.8	0.865
6	11.8	16.2	—	—	—	—	—	—	—	—
7.5	—	—	—	—	26.9	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	(26.7)	10.2	0.38	3830	8.8	0.86
10	12.1	20.4	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	26.5	10.2	0.385	3900	8.8	0.85
13	—	—	—	—	26.4	—	—	—	—	—
15	12.0	23.6	—	—	26.2	—	—	—	—	—
17	—	(25)	2.63	2.68	(26.5)	9.9	0.38	3850	8.5	0.835
19.5	11.9	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—
20.5	—	—	—	—	(28.2)	9.5	0.34	3350	8.0	0.85
22	11.9	0.2	—	—	29.1	9.4	0.325	3150	7.9	0.86

Tabelle 11.

Versuch 49.

 $E = 12300$ Volt; $E_a = 12250$ Volt.

Luft, Gasdruck = 370 mm Hg.

Zeit in Minuten	Temperatur in Graden Celsius	Reduzierter Minderdruck in Millimetern Hg	Volumprozent NO, bezogen auf das		J	L_a	k_a	E_J	L_J	k_i
			Anfangsgas	Endgas						
0	11.0	0	0	0	(36.0)	(13.0)	0.295	3450	11.1	0.895
0.5	11.4	12.3	—	—	34.3	—	—	—	—	—
1	—	—	—	—	(34)	13.5	0.32	3950	11.8	0.88
1.5	—	—	—	—	33.8	13.8	0.33	4100	12.0	0.865
3	—	—	—	—	33.4	—	—	—	—	—
5	11.8	15.6	—	—	33.3	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	(33.2)	14.4	0.35	4100	11.7	0.85
9	—	(18.5)	1.95	1.97	(33.5)	13.5	0.33	4100	11.7	0.85
10	12.1	11.9	—	—	33.7	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	34.5	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	(35)	12.2	0.28	3500	10.3	0.84
12.5	12.1	0	—	—	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	(36.1)	12.0	0.27	3250	10.0	0.86
15	12.1	0.6	—	—	36.1	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Unterschied in den Versuchsbedingungen bei 50 und 49 gegenüber den vorher mitgeteilten Versuchen ist durch die niedrigere Durchschlagsspannung an der Gasstrecke gekennzeichnet. Hieraus ergibt sich für gleiche Stromdichte niedrigere Spannung an der Gasstrecke und geringerer Energieverbrauch sowie entsprechend geänderte Leistungsfaktoren. Die Verhältnisse sind auf Grund der charakteristischen Kurven (Fig. 5; p. 332) vorauszusehen.

Trotz veränderter Bedingungen ist aber der Verlauf der elektrischen Größen analog dem bei den Versuchen unter höherem Gasdruck, wie ja auch die chemischen Vorgänge qualitativ die gleichen sind.

Die Durchschlagsspannung, damit die Spannung an der Gasstrecke und alle anderen elektrischen Größen werden durch die chemische Zusammensetzung des Gases äußerst empfindlich beeinflusst. Der Zerfall der schweren Moleküle nach dem Druckminimum führt zu einem raschen Sinken der stark gestiegenen Durchschlagsspannung; parallel damit fällt die Spannung an der Gasstrecke, während die Stromstärke wieder steigt. Im chemisch-stationären Endzustand bleiben auch die elektrischen Größen konstant. Hier ist beachtenswert, daß trotz etwas höherer Durchschlagsspannung gegenüber reiner Luft die Spannung an der Gasstrecke merklich niedriger, die Stromstärke größer ist als im Anfangszustand.

Die starke Beeinflussung der Durchschlagsspannung durch die chemische Zusammensetzung des Gases hängt innig mit den Veränderungen der mittleren freien Weglängen zusammen; denn die Entladung setzt erst dann ein, wenn die Spannungsverteilung im elektrischen Felde an einem Punkte den positiven Ionen über die freie Weglänge die Ionisierungsenergie verleiht.

Die in vorliegender Arbeit ausführlicher mitgeteilten Versuche wurden in demselben Siemensrohr bei Veränderung der Stromdichte und der Durchschlagsspannung (Gasdruck) ausgeführt. Hieran schlossen sich Versuchsreihen in anderen Ozonisatoren (geänderte Elektrodendistanz, geänderter Innenradius), sowie unter Verwendung anderer Stromformen (kondensierter Wechselstrom, unterbrochener Gleichstrom). Hierbei zeigte sich stets in analoger Weise der enge Zusammenhang zwischen dem chemischen Verlauf der Stickstoffoxydation und der Veränderung der elektrischen Größen an der Gasstrecke der Siemensröhre.

Zusammenfassung.

1. Zwecks Messung der elektrischen Größen der Siemensröhre wurde die Methodik der Anwendung des Binantelektro-

eters nach Dolezalek ausgebildet, insbesondere für die Bestimmung der Leistung bei großer Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung. Die durch direkte Messung ermittelten elektrischen Größen an den äußeren Belägen der Siemensröhre ermöglichen die Berechnung der elektrischen Größen an der Gasstrecke.

2. Die Veränderungen der elektrischen Größen wurden im Zusammenhange mit den chemischen Vorgängen bei der Stickstoffoxydation in Gegenwart von Ozon verfolgt.

3. Es besteht eine scharfe Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der sich stetig ändernden chemischen Zusammensetzung des Gases; Ozon und Stickstoffpentoxyd erhöhen schon in geringen Konzentrationen die Durchschlagsspannung des Stickstoff-Sauerstoffgemisches um ein Beträchtliches. Wesentlich diese Tatsache bedingt, daß die elektrischen Größen, vor allem Stromstärke und Spannung an der Gasstrecke, durch die im Laufe der Entladungen auftretenden chemischen Veränderungen auf das empfindlichste beeinflusst werden.

Bei der Durchführung dieser Versuche hatten wir uns in besonders dankenswerter Weise der Unterstützung der Bosnischen Elektrizitäts-Aktiengesellschaft in Wien zu erfreuen.

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXXIII.

Über das Atomgewicht des „Uranbleis“

II. Mitteilung

von

O. Hönigschmid und St. Horovitz.

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Die Frage nach der Natur des letzten Zerfallsproduktes des Radiums, dem Ra G, welches durch α -Strahlung aus Ra F (Polonium) entstehen muß, hat stets in intensiver Weise die radioaktive Forschung beschäftigt. Die erste und lange Jahre hindurch festgehaltene Anschauung ging dahin, daß dieses Ra G mit dem gewöhnlichen Blei identisch sei. Bei der Übersicht der Ergebnisse der chemischen Analysen verschiedener primärer Uranminerale zeigte es sich nämlich, daß diese stets Blei in beträchtlichen Mengen enthalten, und Boltwood¹ hat als Erster darauf hingewiesen, daß das Verhältnis Pb/U in Uranminerale gleichen geologischen Alters konstant sei, jedoch proportional dem Alter des Minerals zunehme. Sprach also das stete Vorhandensein von Blei und die Konstanz des Verhältnisses Pb/U dafür, daß das gefundene Blei mit dem radioaktiven Zerfall des Urans im Zusammenhang stehe, so zeugte andererseits die Tatsache, daß der Wert dieses Verhältnisses mit dem Alter des Minerals zunehme, ohne daß ein Maximum erreicht wurde, für die Annahme, daß dieses

¹ Boltwood, Amer. Journ. of Sc., 23, 78 (1907).

Blei seinerseits keinem weiteren Zerfall unterworfen sei, sondern in dem Maße, als es entstehe, in den Mineralien aufgespeichert werde. Es müßte denn sein, daß der Zerfall mit einer so geringen Geschwindigkeit erfolge, daß eine Abnahme des einmal gebildeten Bleis im Laufe der in Betracht kommenden langen, bis über 1000 Millionen Jahre betragenden Zeiträume nicht den Bereich der Meßbarkeit erreiche. Mithin konnte dieses Blei, wenn es eine Einordnung in die Uran-Radiumfamilie finden sollte, nur als das Endglied dieser Reihe, d. h. als Ra G, angesehen werden.

Im Widerspruche mit dieser Annahme stand das Atomgewicht des Bleis. Das Atomgewicht des Ra G ließ sich ja ohne weiteres berechnen unter der bekannten Voraussetzung, daß jede α -Strahlenumwandlung mit einem Masseverlust von 4 Atomgewichtseinheiten verbunden sei. Da der Zerfall des Urans über Radium bis zum Ra G auf die Abgabe von 8 α -Partikeln, also 8 He-Atomen hinausläuft, so mußte die Differenz zwischen den Atomgewichten von Uran und Radium G $8 \times 3,99 = 31,92$ betragen. Nimmt man für Uran das internationale Atomgewicht $238,5$, so berechnet sich für Ra G der Wert $206,58$. Diese Zahl weicht erheblich ab von dem internationalen Atomgewichte des Bleis $Pb = 207,1$. Diese Diskordanz war vorläufig nicht zu beseitigen, wenn man nicht annehmen wollte, daß der für Uran gültige Wert um zirka eine halbe Einheit zu niedrig sei. Dies hätte aber wieder zur Folge gehabt, daß das derzeitige internationale Atomgewicht des Radiums $Ra = 226,4$ nicht in das Schema gepaßt hätte, denn die Atomgewichtsdifferenz zwischen Uran und Radium muß $3 \times 3,99 = 11,97$ betragen. Für $U = 239,1$ müßte also $Ra = 227,1$ sein. Der Verdacht, daß vielleicht der derzeit gültige Atomgewichtswert des Bleis um zirka $0,6$ zu hoch sei, erschien gänzlich ausgeschlossen.

Es erschien deshalb zunächst notwendig, die Atomgewichte der Ausgangselemente Uran und Radium einer Revision zu unterwerfen. Diese wurde von dem Einen von uns bereits ausgeführt und ergab als Maximalwert für Uran $U = 238,18^1$ und

¹ Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 36 (1915).

für Radium $Ra = 225.97$.¹ Die Differenz zwischen diesen neuen Atomgewichten von Uran und Radium beträgt 12.21 , also noch immer zirka 0.21 mehr, als es die Theorie verlangt. Eine Erklärung dieser Diskrepanz muß einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. Die neuen Atomgewichte der Ausgangselemente verlangen für $Ra G$ ein noch niedrigeres Atomgewicht, als es oben errechnet wurde, nämlich $Ra G = 206.00$, respektive 206.20 , je nachdem, ob man vom Radium oder vom Uran aus rechnet.

Diese in allen Fällen sich ergebende Unstimmigkeit des Atomgewichtes von $Ra G$ mit dem des gewöhnlichen Blei erweckte Zweifel an der ursprünglichen Annahme, daß man es hier mit ein und demselben Element zu tun habe und daß die beobachtete Differenz ihre Ursache in Ungenauigkeiten der Atomgewichte der Ausgangselemente habe.

Man hatte inzwischen im $Ra D$ ein Element kennen gelernt, das dem gewöhnlichen Blei in seinen chemischen Eigenschaften so nahe steht, daß es von diesem in keiner Weise getrennt werden kann, weshalb man die beiden Elemente, wie es Soddy² getan hat, als chemisch und physikalisch praktisch identisch ansprechen kann. Gleichwohl müssen diese beiden untrennbaren Elemente verschiedene Atomgewichte besitzen.

Diese Kenntnisse legten den Gedanken nahe, daß auch das $Ra G$ ein derartiges von Blei untrennbares Element sei und sich vom Blei nur durch sein verschiedenes Atomgewicht unterscheide. Als erster hat Russel diese Ansicht geäußert und auch eine Atomgewichtsbestimmung des Uranbleis für wünschenswert erklärt [vgl. Soddy, Chem. N., 107, 97, 1913 (Ausspruch Russel's vom Jahre 1912)]. Hevesy³ führt die verschiedenen Atomgewichte der chemisch nicht unterscheidbaren Elemente $Ra G$ und Blei schon als etwas Bekanntes an. In neuer Beleuchtung erschien dieser Gedanke etwas später in den verschiedenen Versuchen von Russell,⁴ Fajans⁵ und

¹ Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 33, 253 (1912) u. 34, 283 (1913).

² Soddy, Journ. Chem. Soc., 99, 72 (1911).

³ Hevesy, Phys. Ztschr., 14, 61 (1913).

⁴ Russell, Chem. N., 107, 49 (1913).

⁵ Fajans, Phys. Ztschr., 14, 136 (1913).

Soddy,¹ die radioaktiven Elemente in das periodische System einzuordnen. Die darin entwickelten Anschauungen führten, die hier diskutierte Frage betreffend, zu dem Schlusse, daß die Endglieder der radioaktiven Reihen des Urans, Thoriums und Actiniums von Blei untrennbar sein müssen, obwohl im Atomgewichte davon verschieden. Sie mußten alle im periodischen System denselben Platz einnehmen wie das Blei und damit, wie Fajans sich ausdrückt, Glieder der Blei-Plejade sein. Soddy bezeichnet solche Elemente allgemein als Isotopen.

Diese theoretischen Erwägungen gaben nun auch die Erklärung für die Konstanz des Verhältnisses Pb/U in primären Uranmineralien gleichen Alters. Das aus diesen Erzen abgeschiedene Blei ist gar nicht dieses Element, sondern sein Isotop, das Ra G. Dabei ist nicht zu vergessen, daß das Actinium, offenbar in genetischem Zusammenhange stehend mit dem Uran, immer neben diesem auftritt und infolgedessen auch das »Uranblei« ein Gemisch von Ra G und Ac E darstellen muß, wofern letzteres stabil oder mindestens sehr langlebig ist. Welchen Einfluß das Ac E auf das Atomgewicht des Uranbleis ausübt, läßt sich heute nicht sagen, da wir keine Kenntnis über das Atomgewicht des Actiniums besitzen. Man kann nur mit einiger Berechtigung vermuten, daß das Actinium durch α -Strahlung aus U Y entsteht, also ein Atomgewicht von zirka 230 besitzt, woraus sich für Ac E der Wert 210 berechnet. Nimmt man nun weiter an, daß 8 % der Uranatome in der Richtung der Ac-Reihe gehen und 92 % in der Richtung der Ra-Reihe und wäre Ac E ebenso stabil wie Ra G, so wäre das Atomgewicht des bleiartigen Gemisches Ac E + Ra G mit $206 \cdot 32$ zu erwarten ($Ra\ G = 206 \cdot 00$). Ist das Atomgewicht des Ac E niedriger, als hier supponiert, so ist auch sein Einfluß auf das Atomgewicht des »Uranbleis« ein entsprechend geringerer. Besäße es das Atomgewicht von $207 \cdot 0$, wie es Fajans² berechnet, so würde es das Atomgewicht des »Uranbleis« nur in kaum meßbarer Weise alterieren können.

¹ Soddy, Chem. N., 107, 97 (1913).

² Fajans, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., 11. Mai 1914.

Der Beweis für die Existenz eines von Blei untrennbaren, aber als selbständiges Element auftretenden Ra G mußte nun in einfacher Weise gelingen, nämlich durch eine Atomgewichtsbestimmung des aus thorfreien Uranmineralien abgeschiedenen Bleis. Denn wollte man nicht für Ac E ganz unberechtigterweise ein viel höheres Atomgewicht annehmen, als oben mit Ac E = 210 angegeben, so war für das »Uranblei« stets ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht zu erwarten als $207 \cdot 10$. Gleichzeitig konnte diese Bestimmung unter günstigen Vorbedingungen die Wahrscheinlichkeit der bisher ermittelten Atomgewichtswerte des Radiums von einer neuen Seite beleuchten.

Es war dabei aber auch zu bedenken, daß die Uranerze auch gewöhnliches Blei enthalten können und man es deshalb möglicherweise immer mit einem Gemisch der drei Isotopen Pb, Ra G und Ac E zu tun hat.

Der Plan unserer Untersuchung, die zur Klärung der angeregten Frage beitragen sollte, war folgender:

Zunächst war mit Hilfe des am leichtesten zugänglichen, aus Uranpecherz isolierten Bleimaterials festzustellen, ob dieses ein anderes Atomgewicht besitzt als gewöhnliches Blei. Im bejahenden Falle sollten Versuche unternommen werden, Uranerze aufzufinden, die lediglich Uranblei radioaktiven Ursprungs frei von gewöhnlichem Blei enthalten. Das Atomgewicht dieses »Uranbleis« war dann zu bestimmen.

Wir untersuchten deshalb zunächst das Blei, welches aus alten Rückständen der Uranfarbenfabrikation in Joachimsthal gelegentlich der Gewinnung von Radium extrahiert worden war. Diese Rückstände waren schon sehr alt und infolgedessen ganz undefiniert, zumal sie auch neben dem aus der Pechblende stammenden Blei solches aus der zur Aufarbeitung verwendeten rohen Schwefelsäure enthalten konnten. Über die Resultate dieser Untersuchung¹ haben wir schon berichtet. Wir fanden das Atomgewicht dieses Uranbleis gleich $206 \cdot 73$. Gleichzeitig wurden auch ähnliche Untersuchungen unabhängig von anderen Forschern ausgeführt. So analysierten

¹ O. Hönigschmid und St. Horovitz, Monatshefte für Chemie, 35, (1914) u. C. r. 158, 1796 (1914).

T. W. Richards und M. E. Lemberg¹ Bleichlorid, das aus verschiedenen Uranmineralien, und zwar Carnotit, Cornwallis-Pechblende, St. Joachimsthaler Pechblende, Uraninit und Thorianit gewonnen war. Sie erhalten für diese verschiedenen Bleiprobe Atomgewichtswerte, die durchwegs niedriger sind als der des gewöhnlichen Bleis, und zwar fanden sie für Blei aus Carnotit den niedrigsten Wert, nämlich 206·4, und für solches aus reinem Joachimsthaler Pecherz 206·57. Diese in Harvard mit der dort erreichten Meisterschaft ausgeführte Untersuchung bestätigte also unsere Resultate, deren wesentliches Ergebnis darin bestand, daß tatsächlich das aus Uranpecherz abgeschiedene Blei ein niedrigeres Atomgewicht besitzt als das gewöhnliche Blei. Eine analoge, von Maurice Curie² ausgeführte Untersuchung hatte ein gleiches Ergebnis.

Wir gingen nunmehr auf dem vorgezeichneten Wege einen Schritt weiter, indem wir uns bemühten, Uranerze aufzufinden, die möglichst frei sind von Verunreinigungen und damit auch frei von gewöhnlichem Blei. Zu diesem Zwecke beschafften wir uns zunächst möglichst reines Pecherz von St. Joachimsthal, das mit reinen Reagentien aufgearbeitet werden sollte. Durch großes Entgegenkommen des k. k. Ministeriums für öffentliche Arbeiten, dem auch hier unser Dank ausgesprochen sei, wurde es uns ermöglicht, in St. Joachimsthal persönlich 20 kg reinsten Pecherzes auszusuchen. Die meisten Stücke des vom Ganggestein geschiedenen Erzes sind von Bleiglanzkrystallen sowie Pyrit und Kupferkies durchsetzt. Wir trachteten nun, Erzstücke auszulesen, die homogen schwarz und frei von Bleiglanz und anderen Sulfiden erschienen. Wir ließen uns dabei von dem Gedanken leiten, daß der oft in großen Krystallen und ganzen Drusen eingesprengte Bleiglanz nicht radioaktiven Ursprungs sei.

Für das aus dieser reinsten Pechblende isolierte Blei ermittelten wir das Atomgewicht 206·40. Das Resultat entsprach unseren Erwartungen. Das gefundene Atomgewicht war niedriger als das jenes Uranbleis, das wir aus den Rückständen

¹ Richards und Lemberg, Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1329 (1914) u. C. r. 159, 248 (1914).

² Maurice Curie, C. r., 158, 1676 (1914).

der Uranfarbenfabrikation gewonnen hatten. Für diese werden Gemische von Uranerzen aufgearbeitet, die je nach der Fundstelle nicht nur einen verschiedenen Uran- und Bleigehalt, sondern auch ein wechselndes Pb/U-Verhältnis aufweisen. Das von uns gesammelte Material war eben möglichst frei von akzessorischem Bleiglanz und somit relativ reich an »Uranblei« radioaktiven Ursprungs. Daher die große Erniedrigung des Atomgewichtes. Ob damit aber das mögliche Minimum erreicht war, konnte mit Hilfe des Joachimstaler Erzes nicht festgestellt werden, denn es enthält neben U_3O_8 und Pb noch so viel Verunreinigungen, unter denen wohl nur wenige der chemischen Elemente fehlen, daß wohl nur durch Zufall einzelne Stücke gefunden werden könnten, die kein gewöhnliches Blei enthalten.

Wir suchten deshalb in der Literatur nach geologisch sehr alten primären Uranerzvorkommen, deren Analyse einen hohen Reinheitsgrad verbürgte. Geeignet erschien uns hierzu in erster Linie ein krystallisiertes Uranerz aus Morogoro in Deutsch-Ostafrika, das W. Marckwald¹ analysierte und dessen besondere Reinheit er hervorhebt.

Dasselbe enthält neben zirka 88% U_3O_8 7·5% Pb O. Da es sich im Urgestein, und zwar aufgewachsen auf Glimmer in Pegmatitgängen vorfindet, konnte man für dasselbe von vornherein ein sehr hohes Alter annehmen und daher erschien es möglich, daß das darin vorkommende Blei rein radioaktiven Ursprungs sei und somit reines »Uranblei« darstelle. Die Atomgewichtsbestimmung spricht für diese Vermutung, denn wir ermittelten hierfür den Wert 206·04, das ist nahezu die von der Theorie für Ra G geforderte Zahl.

Auch Bröggerit, der nach Analysen von K. A. Hofmann² neben zirka 79% U_3O_8 und zirka 4·5% ThO_2 sogar 9·5% Pb O enthält, erschien für unsere Zwecke geeignet, da er sicher ein geologisch sehr altes primäres Mineral ist, fast frei von Verunreinigungen durch Schwermetalle, so daß auch hier die Vermutung erlaubt erschien, daß das darin gefundene

¹ W. Marckwald, Zentralbl. für Min. und Geol. (1906), 761.

² K. A. Hofmann, Ber., 36, 914 (1901).

Blei lediglich auf radioaktivem Wege entstanden sei. Allerdings konnte im Bröggerit ein Gemisch von Uranblei und Thorblei vorliegen. Nimmt man nun an, daß diese beiden Bleiarten stabil sind, so müßte das Thorblei eine Erhöhung des zu ermittelnden Atomgewichtes über 206·0 bewirken. Bei der Unsicherheit, die noch über die Lebensdauer des Thoriums besteht, läßt sich der Betrag an Th E, der neben Ra G entsprechend dem Verhältnisse Th/U vorhanden sein müßte, nicht genau berechnen; doch kann man immerhin angeben, daß für die vorliegenden Verhältnisse das vorhandene, als stabil vorausgesetzte Th E mit dem Atomgewichte 208 das Atomgewicht des Ra G nur um etwa 0·03 bis 0·05 erhöhen könnte. Nach den Untersuchungen von Holmes und Lawson¹ erscheint es aber als sehr wahrscheinlich, daß das Thorblei relativ kurzlebig ist, so daß es sich im Bröggerit niemals in genügend großer Menge ansammeln könnte, um das Atomgewicht des »Uranbleis« meßbar zu beeinflussen. Unser Analysenbefund, der für das aus Bröggerit abgeschiedene Blei das Atomgewicht 206·06 ergibt, ist praktisch identisch mit dem Wert, den wir für das aus dem Morogoro-Uranerz isolierte Blei ermittelt haben. Jedenfalls ist die Abweichung so gering, daß weitgehende Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

Zur Kontrolle unserer Analysenmethode bestimmten wir auch das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis und fanden es zu $Pb = 207·18$.

Schließlich untersuchten wir noch das Spektrum des »Uranbleis« mit dem Atomgewichte 206·04 und fanden es absolut identisch mit dem des gewöhnlichen Bleis.

Ausgangsmaterialien und Gewinnung der Bleipräparate aus denselben.

1. Uranpecherz aus St. Joachimsthal. Aus einem großen Vorrat von bereits geschiedenem, d. h. von anhängendem Ganggestein befreitem Erz wurden einzelne Stücke ausgelesen, die an den Bruchflächen keine Krystalle von Bleiglanz

¹ A. Holmes und R. W. Lawson, Wiener Berichte, 123, Abt. II a, 1373 (1914).

erkennen ließen. Davon wurden zirka 10 kg, die möglichst homogen schwarz und auch frei von Pyrit und Kupferkies erschienen, zerstoßen und abgesiebt. Die etwa hirsekorn-großen Stückchen von Pechblende wurden auf weißem Papier in einfacher Schicht ausgebreitet und mit der Pinzette etwa noch sichtbare bleiglanzhaltige Partikel ausgesucht. Wir erhielten so zirka 6 kg Pecherz, welches nach makroskopischer Prüfung frei von Bleiglanz war. Dieses Material wurde im Mörser gepulvert und wie weiter unten beschrieben aufgearbeitet.

2. Krystallisiertes Uranerz aus Morogoro in Deutsch-Ostafrika. W. Marckwald¹ hat dieses Uranerz untersucht und gibt an, daß es eine um 20 % höhere Radioaktivität besitzt als die Pechblende von St. Joachimsthal. Er weist auch darauf hin, daß es oberflächlich zu einem Uranylkarbonat verwittert ist, für welches er den Namen Rutherfordin in Vorschlag bringt.

Die von W. Marckwald ausgeführte Analyse ergab für das vom Verwitterungsprodukt befreite Erz folgende Resultate:

Gangart	U ₃ O ₈	PbO	CaO	FeO	SiO ₂	H ₂ +CO ₂
0·2	87·7	7·5	2·1	1·0	0·3	0·5

Die Firma Dr. F. Krantz in Bonn beschaffte uns dieses Erz in größeren Mengen und wir erhielten es in Form teils sehr wohl ausgebildeter Krystalle oder Bruchstücken derselben, die alle oberflächlich verwittert waren. Wir verwendeten zur Aufarbeitung nur wohl krystallisierte Stücke, die sich von geringen Mengen anhängenden Glimmers sehr leicht befreien ließen. Das Erz wurde im Mörser zerstoßen und gepulvert.

3. Brögerit von Moos in Norwegen. In jüngerer Zeit hat K. A. Hofmann² Analysen eines Brögerits von Moos ausgeführt, den er von Dr. F. Krantz in Bonn bezogen. Dieselbe Firma lieferte uns größere Mengen des gleichen Materials, und zwar in Form von Bruchstücken teilweise wohl ausgebildeter Krystalle.

¹ l. c.

² l. c.

K. A. Hofmann teilt die folgenden Analysenwerte mit:
In 100 Gewichtsteilen des Minerals

	UO ₂	UO ₃	ThO ₂	Yttererden	FeO	Bi ₂ O ₃	PbO
I.	50·70	27·28	4·66	4·27	0·40	0·34	9·28
II.	49·30	28·38	5·27	4·85	0·53	0·37	9·15

Diese 3 Uranerze wurden zur Gewinnung der Bleipräparate in nahezu gleicher Weise aufgearbeitet.

Während zur Auflösung des Morogoro-Erzes und des Bröggerits nur reine Salpetersäure verwendet wurde, bewirkten wir die Zersetzung der Joachimsthaler Pechblende mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, was zur Folge hatte, daß in diesem Falle das Blei in Form von Sulfat dem unlöslichen Rückstande beigemischt blieb. Aus diesen Rückständen isolierten wir das Blei in der Weise, daß wir sie in Wasser suspendierten und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Sulfat in Sulfid verwandelten, das wieder durch Salpetersäure extrahiert werden konnte. Zur vollständigen Erschöpfung mußten die Rückstände zu wiederholten Malen dieser Prozedur, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Lösen des Bleisulfids, unterworfen werden. Die Bleinitratlösung wurde nun nochmals mit Schwefelsäure gefällt. Wir erhielten aus zirka 6000 g des Erzes 200 g Bleisulfat, was einem Bleigehalt von etwa 2·6 % PbO entspricht.

Die salpetersauren Lösungen des Morogoro-Erzes und des Bröggerits enthielten als unlöslichen Rückstand gallertartige Kieselsäure, die abfiltriert wurde. Die klaren Lösungen wurden mit Schwefelsäure gefällt. Aus 1000 g Morogoro-Erz erhielten wir 80 g Bleisulfat, entsprechend einem Bleigehalt von 6 % PbO. Es ist da nicht zu vergessen, daß ein Teil des Erzes zu Rutherfordin verwittert war, der nach Marckwald's Analysen nur zirka 1 % PbO enthält. Wir konnten also, zumal die Fällung mit Schwefelsäure keine quantitative Abscheidung ermöglicht, nicht erwarten, die den Analysen des unverwitterten primären Erzes entsprechende Menge von Blei zu erhalten.

Aus 1000 g Bröggerit isolierten wir in gleicher Weise 112 g Bleisulfat, entsprechend zirka 8.5% PbO im Ausgangsmaterial.

Das so erhaltene rohe Bleisulfat wurde in allen drei Fällen in reinstem ammoniakalischen Ammonacetat gelöst und aus den filtrierten klaren Lösungen mittels frisch hergestelltem reinen Ammonsulfid das Bleisulfid gefällt. Dieses wurde durch wiederholte Dekantation mit H₂S-haltigem Wasser gewaschen, auf der Porzellannutsche abgesaugt und in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die filtrierte Nitratlösung wurde bis zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte Bleinitrat wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel in eine Platinschale filtriert. Von da ab kam das Präparat nur mehr mit Platin- oder Quarzgefäßen in Berührung.

Das Nitrat wurde nun durch Krystallisation gereinigt. Hierzu lösten wir das Salz in wenig Wasser und fällten es durch Zusatz frisch destillierter Salpetersäure. Dabei scheidet es sich als feines Krystallmehl aus, das in Platintrichtern mittels einer Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt wurde. Diese Krystallisation wurde fünfmal wiederholt. Wir halten dieses Reinigungsverfahren für sehr wirksam, da infolge der kleinkrystallinen Form Okklusion von Mutterlauge tunlichst hintangehalten wird und andererseits Verunreinigungen durch Schwermetalle, wie Kupfer und Wismuth, durch die stark salpetersaure Lösung leicht entfernt werden. Der Verlust an Material ist trotz der oftmalig wiederholten Krystallisation infolge der Schwerlöslichkeit des Bleinitrats in Salpetersäure minimal.

Aus der Lösung des reinen Nitrats fällten wir mittels reinster Salzsäure, die durch Quarzkühler destilliert und in Quarzkolben gesammelt war, das Bleichlorid aus. Diese Fällung wurde in Quarzgefäßen ausgeführt, da ja dabei Königswasser entsteht. Das Chlorid wurde wiederum in Platinschalen fünfmal aus reinstem Wasser umkrystallisiert und in Platintrichtern zentrifugiert. Wir verfahren dabei in gleicher Weise wie seinerzeit Baxter und Wilson,¹ indem

¹ Baxter und Wilson, Proc. Amer. Acad., 43, 363 (1907). Z. f. anorg. Ch. 57, 178 (1908).

wir zu einmaliger Krystallisation einer gegebenen Menge von zirka 40 g des Salzes nur etwa 750 cm^3 Wasser verwendeten. Wir stellten in einer Platinschale eine heißgesättigte Lösung des Chlorids her, dekantierten von etwa zurückgebliebenem Bodenkörper in eine größere Platinschale, kühlten mit Eis und verwendeten nach vollständiger Krystallisation die Mutterlauge zur Auflösung neuer Mengen des Chlorids. Dies wiederholten wir so oft, bis alles Chlorid in Lösung gebracht war und fügten schließlich so viel reinste Salzsäure hinzu, daß eine zirka 7prozentige HCl-Lösung resultierte, d. h. jene Konzentration der Salzsäure, bei welcher die Löslichkeit des Bleichlorids ein Minimum erreicht. Durch diese Arbeitsweise erzielt man weitgehende Reinigung bei möglichst geringem Materialverlust. Bei der 5. Krystallisation unterließen wir den Zusatz von Salzsäure, so daß hier nur reines Wasser zur Anwendung kam.

Das so gereinigte Chlorid war nach den von anderen und uns selbst gesammelten Erfahrungen als vollkommen rein anzusehen.

4. Gewöhnliches Blei. Zur Überprüfung der angewandten Reinigungs- und Analysenmethoden erschien es notwendig, unter gleichen Bedingungen eine Atomgewichtsbestimmung des gewöhnlichen Bleis auszuführen. Als Ausgangsmaterial diente uns Bleiacetat des Handels, aus dessen Lösung das Sulfat gefällt wurde. Dieses wurde genau so aufgearbeitet, wie oben für die aus den Uranerzen gewonnenen Bleipräparate beschrieben wurde, d. h. das Sulfat wurde in Ammonacetat gelöst, aus der Lösung Bleisulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure zu Bleinitrat gelöst, als solches fünfmal krystallisiert, in Chlorid verwandelt und wieder dreimal umkrystallisiert.

Reagentien.

Alle Reagentien wurden in der in Harvard üblichen Weise gereinigt.

Wasser. Das verwendete Wasser wurde dreimal destilliert, und zwar einmal im großen Destillationsapparat des Laboratoriums, sodann ein zweitesmal nach Zusatz von etwas Permanganat und Kalilauge, das Destillat hiervon noch ein drittesmal nach Zusatz von etwas Kaliumbisulfat. Die beiden

letzten Destillationen erfolgten aus Glaskolben mit eingeschnürtem Hals unter Verwendung von Zinnkühlern. Kautschuk- oder Korkverbindungen werden gänzlich vermieden.

Salpetersäure. Reinste konzentrierte Salpetersäure wurde mittels Quarzkühlers destilliert, die ersten zwei Drittel des Destillates verworfen und nur das letzte Drittel verwendet.

Salzsäure. Reinste konzentrierte Salzsäure wurde bis zum spezifischen Gewichte 1.12 verdünnt und unter Zusatz von einigen Krystallen von Permanganat gekocht, um etwa vorhandenes Brom und Jod zu verdrängen. Sodann wurde sie mittels Quarzkühlers destilliert und das Destillat in Quarzkolben gesammelt.

Ammoniak. Reinstes konzentriertes Ammoniak wurde destilliert und in eingekühltem reinsten Wasser absorbiert.

Silber. Das für die Analysen benötigte Silber wurde in der üblichen und schon öfter beschriebenen Weise gewonnen.

1. Silbernitrat wurde fünfmal aus konzentrierter wässriger Lösung durch destillierte Salpetersäure gefällt und in der Platinzentrifuge von der Mutterlauge abgeschleudert. Die Lösung des Nitrats wurde mit frisch gereinigtem Ammoniumformiat reduziert, das Metall gewaschen, getrocknet und schließlich in Kalkschiffchen in einem Strom von elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff geschmolzen. (Ag I.)

2. Aus einer Lösung von käuflichem Silbernitrat wurde mit reiner Salzsäure das Chlorid gefällt, dieses wieder in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure nochmals gefällt. Das gereinigte Chlorid wurde mit alkalischer Zuckerlösung reduziert, das Metall auf reinem Kalk vor dem Gebläse geschmolzen und die so erhaltenen Metallreguli durch elektrolytische Auflösung und Wiederausfällung gereinigt. (Ag II.)

Wage und Gewichte.

Zur Ausführung der Wägungen benutzten wir die schon früher von dem Einen von uns beschriebene Rueprecht-Wage, die Wägungen bis auf 0.01 mg gestattet, sowie einen nach T. W. Richards geeichten Gewichtssatz. Alle Wägungen wurden mittels Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert.

Folgende Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung:

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur
Ag Cl.....	5·56	+ 0·000071
Ag.....	10·49	— 0·000030
Pb Cl ₂	5·80	+ 0·000062
Messinggewichte ..	8·3	—

Ausführung der Analysen.

Die Analysen wurden nach derselben Methode ausgeführt, die seinerzeit Baxter und Wilson¹ zur Bestimmung des derzeit gültigen internationalen Atomgewichtes des Bleis verwendet haben, nämlich durch Bestimmung des Chlorion im Bleichlorid, wobei die beiden Verhältnisse Pb Cl₂:2 Ag Cl und Pb Cl₂:2 Ag ermittelt wurden.

Das gereinigte und über P₂O₅ getrocknete Bleichlorid wurde zunächst im Platinschiffchen in einem Strom von reinem trockenem Chlorwasserstoff geschmolzen. Hierzu diente der schon oft beschriebene Richards'sche Einfüllapparat mit Quarzrohr. Der benötigte Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure erzeugt und in mehreren mit Glaskügelchen und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Türmen getrocknet. Sobald das Chlorid in luftfreiem Chlorwasserstoff geschmolzen war, wurde dieser durch reinen Stickstoff verdrängt und abkühlen gelassen. Der Stickstoff wurde einem Stahlzylinder entnommen, durch erhitztes Kupfer von den vorhandenen geringen Mengen Sauerstoff befreit und in Glastürmen durch Schwefelsäure und schließlich durch P₂O₅ getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat mit trockener Luft gefüllt und das Schiffchen in sein Wägegglas eingeschlossen, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen. Das Platinschiffchen wurde absolut nicht angegriffen, sein Gewicht blieb auch nach zahlreichen Analysen unverändert.

Beim Auflösen des so geschmolzenen Chlorids blieb immer ein minimaler schwarzer Rückstand von verkohlter

¹ Baxter und Wilson, l. c.

organischer Substanz zurück, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, wohl kaum wägbare, aber eben wegen seiner schwarzen Farbe leicht wahrzunehmen war. Auch Baxter und Wilson machten gelegentlich ihrer Atomgewichtsbestimmung des Bleis die gleiche Wahrnehmung, und ebenso neuerdings Richards und Lemberg. Dieser schwarze Rückstand ist sicherlich verkohlte organische Substanz, die während der zahlreichen Krystallisationen in das Ausgangsmaterial gelangt war. So zeigte es sich, daß nur einmal krystallisiertes Bleichlorid, das für orientierende Analysen diente, viel weniger von diesem schwarzen Rückstand hinterließ als dasselbe Chlorid, nachdem es 5 Krystallisationen durchgemacht hatte. Dabei suchten wir Staub so gut als möglich fernzuhalten, indem wir die Lösungen nur während des Kochens unbedeckt ließen und auch dann in geringer Höhe darüber einen Schutzschirm anbrachten. Während der Abkühlung blieben die Platinschalen mit großen Uhrgläsern bedeckt in einem staubfreien Glaskasten. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelangte noch genügend Staub in die Lösung, um beim Schmelzen in Chlorwasserstoff sichtbare Mengen von verkohlter organischer Substanz zu liefern.

Es handelt sich hier mehr um einen Schönheitsfehler, denn die Resultate der Analysen können durch die kaum wägbaren Spuren von Kohle nicht beeinflußt werden. Sollte aber die Menge der organischen Substanz bis zu einigen Zehntelmilligrammen ansteigen, so würde dadurch das auf titrimetrischem Wege ermittelte Verhältnis $\text{PbCl}_2 : 2\text{Ag}$ in der Weise gefälscht, daß ein zu hohes Atomgewicht ermittelt würde. Die rein gravimetrischen Analysen würden kaum tangiert, da die verkohlte Substanz sowohl mit dem PbCl_2 wie auch mit dem AgCl gewogen wird. Baxter hat sich trotzdem bemüht, dieses Schönheitsfehlers Herr zu werden, indem er seinen ganzen Vorrat an Bleichlorid schmolz, in Wasser löste und die Lösung filtrierte. Eine vollständige Beseitigung der organischen Substanz gelang ihm auch so nicht, da während der verschiedenen Manipulationen mit der Lösung nach der Filtration wiederum Staub hineingelangte.

Da uns der stete Anblick des schwarzen Rückstandes störte, obwohl wir uns sagen mußten, daß er infolge seiner kleinen, kaum wägbaren Menge ohne Einfluß auf unsere Atomgewichtswerte bleiben müsse, so versuchten wir es doch, durch Destillation des Bleichlorids ein ohne Rückstand lösliches geschmolzenes Präparat herzustellen. Vorversuche zeigten uns, daß sich die Destillation ohne Schwierigkeit durchführen lasse. Wir bedienten uns dazu des Quarzapparates, den der eine von uns gelegentlich der Revision des Atomgewichtes des Urans konstruiert und beschrieben hat. Die nähere Beschreibung des Apparates ist in der bezüglichen Publikation¹ enthalten. Das Bleichlorid wurde für jede Analyse aus einem Quarzschiffchen in ein gewogenes Quarzröhrchen destilliert. Es sammelte sich daselbst in geschmolzenem Zustande an. Nach dem Abkühlen im Stickstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft wurde das Quarzröhrchen in sein Wägegglas eingeschlossen und darin zur Wägung gebracht. Das so erhaltene Bleichlorid war vollkommen farblos und durchsichtig. Es löste sich in Wasser, ohne irgendeinen Rückstand zu hinterlassen. Die mit destilliertem Chlorid ausgeführten Analysen sind in den bezüglichen Tabellen näher bezeichnet.

Zur Auflösung des Chlorids dienten etwas mehr als 3 l fassende Erlenmeyer-Kolben aus Jenaglas mit präzise eingeschliffenen Stopfen. In den mit zirka 1·5 l reinsten Wassers beschickten Kolben wurde das Platinschiffchen oder Quarzröhrchen mittels eines Platindrahtes eingehängt, so daß es ganz mit Wasser bedeckt war und die spezifisch schwere Bleilösung abfließen konnte, wodurch das Eintreten eines Übersättigungszustandes in der unmittelbaren Umgebung des Präparates vermieden wurde. In dieser Weise wurde die Auflösung von zirka 5 g Pb Cl_2 in 3 bis 4 Stunden erzielt. Dabei wurde durch eine elektrische Heizplatte bis nahe zum Siedepunkte des Wassers geheizt.

Nach dem Auskühlen der Lösung wurde die Fällung des Chlors mittels Silbernitrats bewirkt. Sobald einmal durch orientierende, auf rein gravimetrischem Wege ausgeführte Analysen das Atomgewicht der betreffenden Bleiprobe

¹ O. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie, 36 (1915).

innerhalb enger Grenzen eingeschlossen war, wurde durch Titration das Verhältnis von $\text{PbCl}_2 : 2\text{Ag}$ ermittelt. Hierzu wurde unter Zugrundelegung des gefundenen Atomgewichtes die zur vollständigen Fällung des Chlorions benötigte Silbermenge berechnet, genauest ausgewogen und in eigenen, mit Kugelkühlrohr versehenen Kolben gelöst. Nach dem Auskochen der salpetrigen Säure verdünnten wir die Silberlösung auf zirka 1000 cm^3 und bewirkten die Fällung in der Dunkelkammer in der üblichen Weise. Das Volumen der Analysenlösung betrug nach der Fällung stets zumindest 2500 cm^3 .

Durch wiederholtes energisches und langandauerndes Schütteln des verschlossenen Fällungskolbens wurde der Niederschlag zum Absitzen gebracht. Nach zumindest 24stündigem Stehen wurde der Kolben in Eis eingekühlt, blieb darin über Nacht und wurde sodann neuerdings gut geschüttelt, um das durch die Abkühlung zur Abscheidung gebrachte Silberchlorid zusammenzuballen. Unter Eiskühlung wurde bis zur völligen Klärung absitzen gelassen und dann erst wurden die Proben für das Nephelometer entnommen. Die Durchführung der Titration mit Hilfe dieses ausgezeichneten Instrumentes geschah dann in der üblichen Weise.

Sobald durch Zufügen von Silber- oder Chlorion aus Standardlösungen der Endpunkt der Titration erreicht war, wurde zu der Lösung ein Überschuß von Silber zugefügt, und zwar 0.1 g per 1000 cm^3 . Dies bewirkte sofortige Abscheidung von gelöstem Silberchlorid. Nach weiteren zwei Tagen war die Lösung zur Filtration bereit. Dazu dienten Platin-Gooch-Monroe-Tiegel mit der von T. W. Richards empfohlenen konischen Erweiterung. Der Niederschlag von Silberchlorid wurde zehnmal durch Dekantation mit je zirka 60 cm^3 eisgekühltem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen und dann erst auf den Tiegel gebracht. Das Waschwasser, dessen Menge gewöhnlich zirka 1000 cm^3 betrug, wurde separat gesammelt und das darin gelöste Silberchlorid durch nephelometrischen Vergleich mit eigens hergestellten Standardlösungen bestimmt. Die Tiegel mit dem Silberchlorid wurden durch zirka 15 Stunden auf 250° im

Porzellantrockenschrank erhitzt. Das bei dieser Temperatur getrocknete Silberchlorid erleidet, wie wir uns überzeugen konnten, beim Schmelzen keinen Gewichtsverlust.

In dieser Weise konnten in ein und derselben Probe die beiden gewünschten Verhältnisse ermittelt werden.

Uranblei aus reiner Pechblende von St. Joachimsthal.

Von diesem Präparat standen uns große Mengen zur Verfügung, doch begnügten wir uns mit drei auf rein gravimetrischem Wege ausgeführten Analysen, da diese das unseren Erwartungen entsprechende Resultat lieferten.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
1.	2.91224	3.01042	0.96739	206.410
2.	2.47886	2.56256	0.96734	206.396
3.	2.76797	2.86126	0.96740	206.413
	8.15907	8.43424	0.96738	206.405

Als Mittel dieser drei Analysen ergibt sich für das aus reiner Pechblende abgeschiedene Blei das Atomgewicht 206.405 ± 0.007 . Es ist dies wohl der niedrigste Wert, den man für das Blei aus der Pechblende von St. Joachimsthal erhalten kann.

Uranblei aus Uranerz von Morogoro.

Wir hatten zirka 30 g analysenreinen Bleichlorids zur Verfügung. Für die sämtlichen Analysen wurde das Chlorid in Platinschiffchen im Chlorwasserstoff geschmolzen und die Lösungen desselben enthielten nur unwägbare Mengen des unlöslichen Kohlenrückstandes.

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
4	I	3.24177	2.52563	1.28355	206.024
5	II	3.94867	3.07636	1.28355	206.025
6	I	3.78263	2.94693	1.28358	206.033
7	I	3.68899	2.87400	1.28357	206.030
8	I	4.49731	3.50343	1.28369	206.054
		19.15937	14.92635	1.28359	206.033

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
4 a	3.24177	3.35537	0.96614	206.054
5 a	3.94867	4.08686	0.96619	206.066
6 a	3.78263	3.91519	0.96614	206.053
7 a	3.68899	3.81830	0.96613	206.052
8 a	4.49731	4.65464	0.96620	206.070
	19.15937	19.83036	0.96616	206.059

Aus diesen Analysenserien ergibt sich für das aus dem krystallisierten Morogoro-Uranerz isolierte »Uranblei« das Atomgewicht von 206.046 ± 0.014 .

Uranblei aus Brögerit von Moos.

Auch hier verfügten wir über zirka 30 g analysenreinen Bleichlorids. Wir führten zunächst mit einem nur zweimal krystallisierten Präparat zwei Bestimmungen aus, die uns darüber Aufschluß geben soll, ob sich dieses Material für unsere Zwecke eigne. Für diese zwei Analysen wurde das Chlorid im Platinschiffchen geschmolzen, für die Analysen der definitiven Serie jedoch im Quarzapparat destilliert.

Vorläufige Analysen.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
9	4·50069	4·65794	0·96624	206·082
10	4·49363	4·65060	0·96625	206·084
	8·99432	9·30854	0·96625	206·083

Definitive Analysen des destillierten Chlorids.

Verhältnis von PbCl₂:2 Ag.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
11	II	4·83605	3·76724	1·28371	206·060
12	II	3·97826	3·09903	1·28371	206·060
13	II	4·91204	3·82647	1·28370	206·057
		13·72635	10·69274	1·28371	206·059

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
11 a	4.83605	5.00512	0.96622	206.076
12 a	3.97826	4.11741	0.96620	206.072
13 a	4.91204	5.08425	0.96613	206.050
	13.72635	14.20678	0.96618	206.066

Für das aus dem krystallisierten Bröggerit von Moos isolierte Blei ermittelten wir also auf Grund dieser sechs Bestimmungen das Atomgewicht von 206.063 ± 0.008 . Dieser Wert erscheint nahezu identisch mit dem für das »Uranblei« aus dem Morogoro-Uranerz gefundenen Atomgewichte. Ob die geringe Abweichung von 0.02 Atomgewichtseinheiten auf Versuchsfehler oder auf Beimengung von gewöhnlichem Blei oder stabilem Thorblei zurückzuführen ist, läßt sich heute nicht entscheiden.

Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis.

Das für die folgenden Bestimmungen verwendete Bleichlorid war in der oben beschriebenen Weise gereinigt und wurde im Quarzapparate destilliert.

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
14	II	6.17861	4.79374	1.28889	207.177
15	II	4.75170	3.68659	1.28891	207.182
16	II	4.83397	3.75047	1.28890	207.178
		15.76428	12.23080	1.28890	207.179

Uranblei aus Bröggerit von Moos.

Auch hier verfügten wir über zirka 30 g analysenreinen Bleichlorids. Wir führten zunächst mit einem nur zweimal krystallisierten Präparat zwei Bestimmungen aus, die uns darüber Aufschluß geben soll, ob sich dieses Material für unsere Zwecke eigne. Für diese zwei Analysen wurde das Chlorid im Platinschiffchen geschmolzen, für die Analysen der definitiven Serie jedoch im Quarzapparat destilliert.

Vorläufige Analysen.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
9	4·50069	4·65794	0·96624	206·082
10	4·49363	4·65060	0·96625	206·084
	8·99432	9·30854	0·96625	206·083

Definitive Analysen des destillierten Chlorids.**Verhältnis von Pb Cl₂ : 2 Ag.**

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
11	II	4·83605	3·76724	1·28371	206·060
12	II	3·97826	3·09903	1·28371	206·060
13	II	4·91204	3·82647	1·28370	206·057
		13·72635	10·69274	1·28371	206·059

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
11 a	4.83605	5.00512	0.96622	206.076
12 a	3.97826	4.11741	0.96620	206.072
13 a	4.91204	5.08425	0.96613	206.050
	13.72635	14.20678	0.96618	206.066

Für das aus dem krystallisierten Bröggerit von Moos isolierte Blei ermittelten wir also auf Grund dieser sechs Bestimmungen das Atomgewicht von 206.063 ± 0.008 . Dieser Wert erscheint nahezu identisch mit dem für das »Uranblei« aus dem Morogoro-Uranerz gefundenen Atomgewichte. Ob die geringe Abweichung von 0.02 Atomgewichtseinheiten auf Versuchsfehler oder auf Beimengung von gewöhnlichem Blei oder stabilem Thorblei zurückzuführen ist, läßt sich heute nicht entscheiden.

Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis.

Das für die folgenden Bestimmungen verwendete Bleichlorid war in der oben beschriebenen Weise gereinigt und wurde im Quarzapparate destilliert.

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
14	II	6.17861	4.79374	1.28889	207.177
15	II	4.75170	3.68659	1.28891	207.182
16	II	4.83397	3.75047	1.28890	207.178
		15.76428	12.23080	1.28890	207.179

Verhältnis von $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des PbCl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107.88$
14 a	6.17861	6.36895	0.97011	207.193
15 a	4.75170	4.89837	0.97006	207.176
16 a	4.83397	4.98328	0.97004	207.170
	15.76428	16.25060	0.97007	207.180

Aus diesen sechs Bestimmungen berechnet sich das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis zu $\text{Pb} = 207.180 \pm 0.006$. Dieser Wert ist um 0.08 höher als das internationale Atomgewicht des Bleis. Demgegenüber ist zu bemerken, daß auch Richards und Lembergt bei ihren Kontrollanalysen für reines Blei die Werte 207.14 und 207.16 finden. Dabei weisen sie darauf hin, daß Baxter bei einer von ihm in Harvard gemeinsam mit Grover durchgeführten neuerlichen Revision des Atomgewichtes des Blei, deren Resultate noch nicht publiziert sind, gleichfalls einen höheren Wert ermittelt hat, der bei zirka 207.2 zu suchen sein muß, denn sie sagen, daß ihr Mittelwert 207.15 etwa in der Mitte liege zwischen dem internationalen und dem neuen Baxter'schen Wert. Es wird Baxter's Sache sein, in der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Bleis die Entscheidung zu fällen. Jedenfalls genügen die Resultate der von uns ausgeführten Analysen dem Zwecke, dem sie dienen sollten, nämlich als Kontrolle der angewandten Reinigungs- und Analysenmethoden.

Spektroskopische Untersuchung des Uranbleis.

Es erschien interessant, eine genaue spektroskopische Untersuchung unseres anscheinend reinen »Uranbleis« vorzunehmen. Auch Richards und Lembergt haben mit Hilfe

eines Quarzspektrographen das Spektrum ihres Carnotit-Bleis vom Atomgewichte 206·59 photographiert und konnten nur die absolute Identität dieses Spektrums mit dem des gewöhnlichen Bleis konstatieren.

Wir verwendeten als Elektroden zur Erzeugung der Funken und Lichtbogen metallisches Blei, das wir einerseits aus dem Morogoro-Präparat und andererseits aus reinem Bleinitrat herstellten. Dabei verfahren wir in folgender Weise: Die von den Analysen des Morogoro-Bleis stammenden Filtrate wurden nach Ausfällung des Silbers bis zur Krystallisation des Bleichlorids eingedampft. Dieses wurde mit Ammoniak hydratisiert und das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst. Das Nitrat wurde einmal umkrystallisiert und sodann mit Ammoniak wieder in Hydroxyd verwandelt. Das getrocknete Hydroxyd reduzierten wir mit reinem elektrolytischen Wasserstoff zu Metall in einem Quarzschiffchen. Das geschmolzene Metall wurde in Glasröhrchen aufgesaugt, wobei wir einen schönen Metalldraht erhielten, der direkt als Elektroden zur Erzeugung der Funkenspektren benutzt werden konnte. In gleicher Weise gewannen wir gewöhnliches metallisches Blei aus dem Nitrat, das für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung hergestellt worden war.

Zunächst wurde mit Rücksicht auf die relative Kostbarkeit des Materials ein Übersichtsspektrum mit Hilfe eines festarmigen zweiprismigen Spektrographen von Zeiß aufgenommen. Als Elektroden dienten die erwähnten drahtförmigen Stücke von »Uranblei«, respektive reinem Blei. Den Funken lieferte ein Induktorium, das primär mit etwa 5 Ampere bei 50 Volt betrieben wurde; im Sekundenkreis war eine Kapazität eingeschaltet.

Selbstverständlich treten im Funkenspektrum die Luftlinien sehr stark auf, so daß die Übersicht etwas gestört ist. Irgend welche Unterschiede zwischen den beiden Spektren waren selbst bei stark vergrößerter Projektion nicht wahrzunehmen.

Da mit Rücksicht auf die kleine Dispersion des Apparates Wellenlängenunterschiede in den Spektren der beiden Bleiprobeen eventuell verschwinden konnten, wurde auch eine

Aufnahme mit einer wesentlich größeren Dispersion gemacht.

Dies wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Prof. E. Haschek ermöglicht, der uns über seine Untersuchung folgenden Befund mitteilt:

»Das Spektrum wurde aufgenommen mit dem großen Gitter des Zweiten physikalischen Institutes, das bei 4.5 m Krümmungsradius des Konkavspiegels 72.000 Linien auf der geteilten Fläche (20.000 per englischen Zoll) enthält. Die Photographien im ersten Spektrum wurden mit Gleichstrom von etwa 5 Ampere auf einer 75 cm langen, entsprechend gebogenen Platte hergestellt, die einen Bereich von 2000 Å. E. umfaßt. Die Aufnahme reicht von etwa $\lambda = 2400$ bis $\lambda = 4500$ Å. E. Die Expositionszeit betrug etwa 5 bis 10 Sekunden. Als Elektroden dienten Kupferstücke von 5 mm Dicke, die an dem einen Ende angebohrt und leicht schüsselförmig ausgedreht waren. In die Vertiefung wurde unter Zuhilfenahme von Kolophonium »Uranblei«, respektive gewöhnliches Blei aufgeschmolzen, so daß der Regulus die ganze obere Fläche bedeckte und eine konvexe Erhebung über dem Kupferstift bildete.

Die Aufnahmen zeigen nur die zwei stärksten Kupferlinien bei 3247 und 3274 als relativ schwache Linien mit derselben Intensität, wie sie auch im Vergleichsspektrum (Eisen) auftreten. An fremden Verunreinigungen konnte nur in äußerst schwachen Linien Mg, Ca, Al, Ag und vielleicht auch Zinn nachgewiesen werden. Dabei sei erwähnt, daß Mg, Ca und Al in Spuren fast immer nachgewiesen werden können, so daß die Vermutung besteht, sie könnten vielleicht aus der Luft, eventuell auch aus dem Kolophonium stammen. Die Anwesenheit von einer Spur Silber erklärt sich ohne weiteres daraus, daß das »Uranblei« aus silberhaltigen Analysenfiltraten gewonnen war.

Es war das Spektrum von »Uranblei« und Blei unmittelbar untereinander auf derselben Platte photographiert. Abgesehen von einem kleinen Unterschied in der Exposition, der nur bei den allerschwächsten Linien merkbar ist, sind die beiden Spektren vollkommen identisch: sowohl im Charakter der Linien als auch in der Wellenlänge ist ein Unter-

schied absolut nicht zu bemerken. Auf den beiliegenden Tafeln ist auf fünf Streifen die Platte in der Originalgröße reproduziert (»Uranblei« in der Mitte). Die Reproduktion zeigt die völlige Identität der Spektren.»

Gerne sagen wir Prof. Haschek auch an dieser Stelle für die mühevollen Untersuchungen unseren herzlichsten Dank.

Zusammenfassung.

Es wurden Atomgewichtsbestimmungen von verschiedenen Bleiprobe n ausgeführt, die aus reiner Pechblende von St. Joachimsthal, aus dem krystallisierten Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika und aus Bröggerit von Moos in Norwegen isoliert worden waren.

1. Blei aus Pechblende von St. Joachimsthal. 8.15907 g PbCl_2 gaben 8.43424 g AgCl , woraus sich das Atomgewicht $\text{Pb} = 206.405$ berechnet. Hier liegt offenbar ein Gemisch von »Uranblei« (Ra G und Ac E) mit gewöhnlichem Blei vor.

2. Blei aus krystallisiertem Uranerz von Morogoro. 19.15937 g PbCl_2 verbrauchten 14.92635 g Ag und 19.15937 g PbCl_2 gaben 19.83036 g AgCl , woraus sich für dieses »Uranblei« das Atomgewicht 206.046 ± 0.014 ergibt. Hier liegt möglicherweise das reine »Uranblei«, d. h. das reine, anscheinend stabile Endprodukt des radioaktiven Zerfalles des Urans vor.

3. Blei aus Bröggerit von Moos. 13.72635 g PbCl_2 verbrauchten 10.69274 g Ag und 13.72635 g PbCl_2 gaben 14.20678 g AgCl , entsprechend einem Atomgewicht des Bleis von 206.063 ± 0.008 . Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Atomgewichte des aus dem Morogoro-Uranerz isolierten Bleis, so daß auch hier vielleicht reines »Uranblei« vorliegt.

4. Gewöhnliches Blei. Die mit gewöhnlichem reinen Blei ausgeführten Kontrollanalysen hatten folgende Resultate: 15.76428 g PbCl_2 verbrauchten 12.23080 g Ag und gaben gleichzeitig 16.25060 g AgCl , entsprechend dem Atomgewichte $\text{Pb} = 207.180 \pm 0.006$. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den von T. W. Richards und M. E. Lem-

bert sowie von Baxter und Grover neuerdings für dieses Element ermittelten Atomgewichten.

Der Vergleich der Spektren des »Uranbleis« aus dem krystallisierten Uranerz von Morogoro und des gewöhnlichen Bleis ergab, sowohl was Funken- wie auch Bogenspektrum betrifft, die absolute Identität derselben.

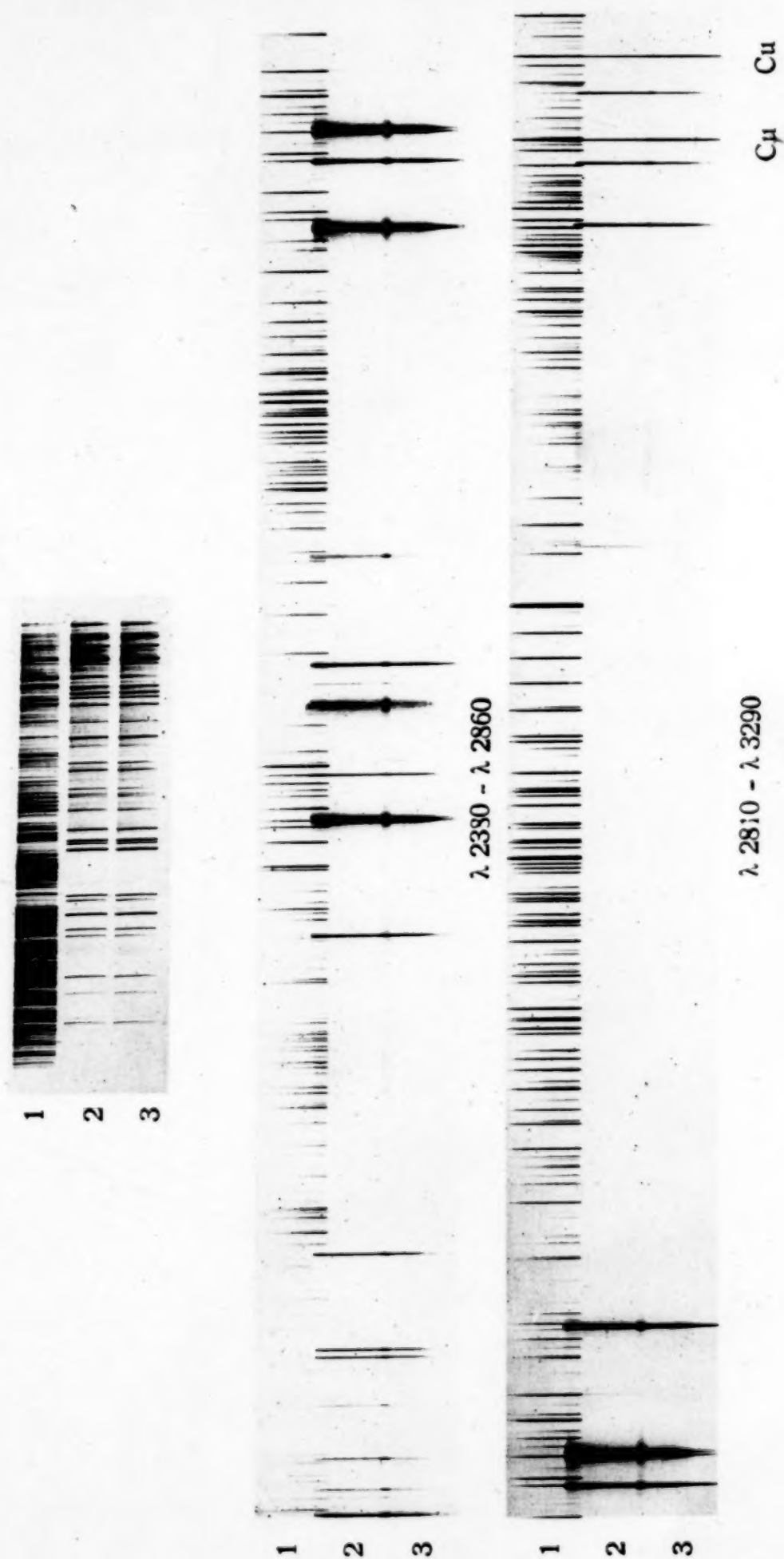
Wir kommen zum Schlusse der angenehmen Pflicht nach, der Kaiserl. Akademie unseren Dank abzustatten für die Gewährung einer Subvention, durch welche uns die Beschaffung der kostbaren Ausgangsmaterialien und damit die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht wurde.

Erklärung der Tafeln.

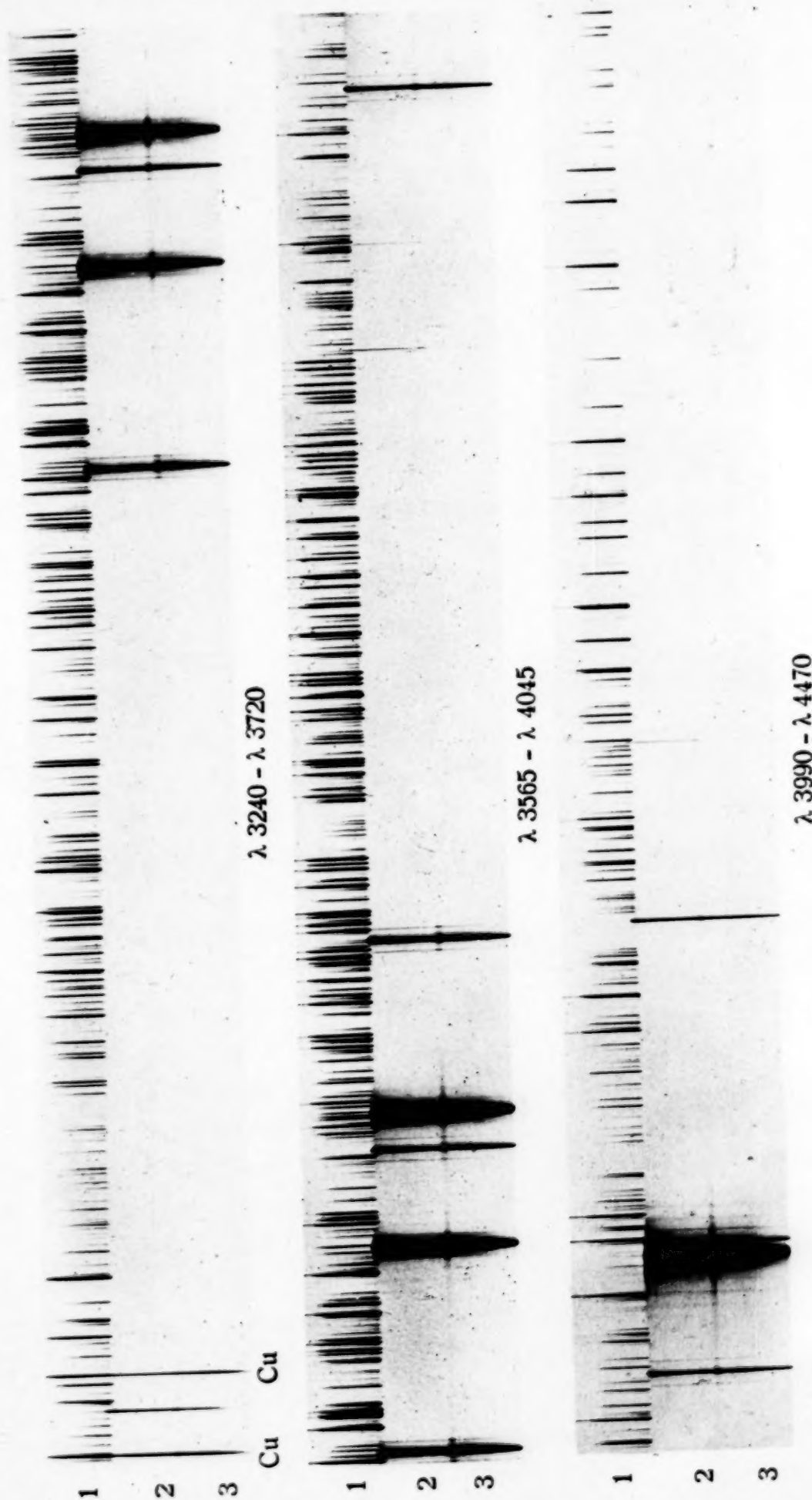
Auf den folgenden zwei Tafeln sind die Spektralaufnahmen wiedergegeben. Auf Tafel I findet sich zunächst das mit dem Quarzspektrographen unter Verwendung des Funkens aufgenommene Übersichtsspektrum. Die folgenden zwei Streifen auf dieser Tafel sowie die Spektralstreifen auf Tafel II geben den Anblick des Bogenspektrums, aufgenommen mit dem großen Gitter in der Originalgröße. Bei allen Spektralaufnahmen ist mit 1. das Spektrum des Eisens, mit 2. das des »Uranbleis«, mit 3. das des gewöhnlichen Bleis bezeichnet.

Beim Gitterspektrum ist der Wellenlängenbereich der einzelnen Streifen approximativ angegeben.

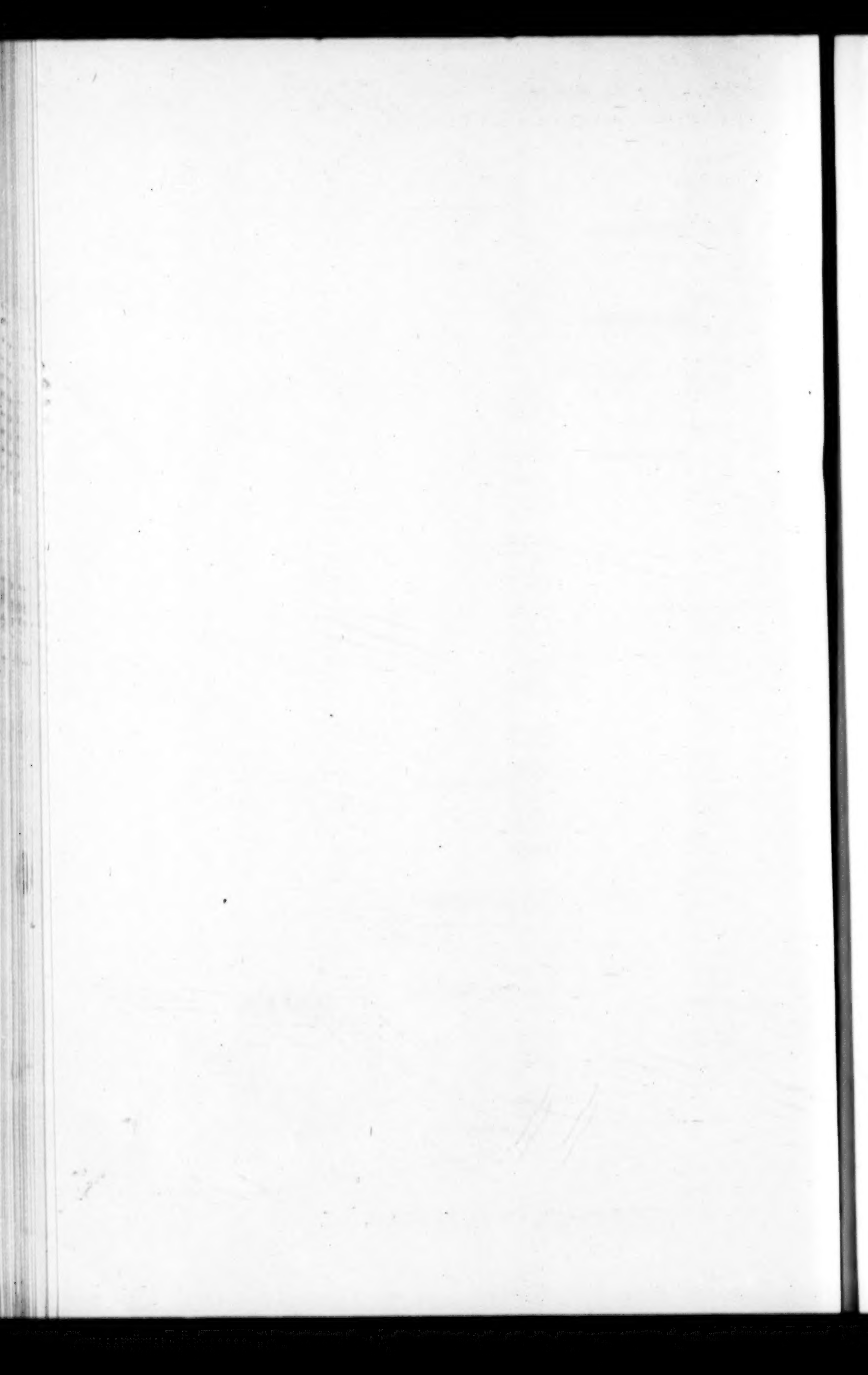
Über das Atomgewicht des Uranbleis.



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien.



Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien



Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 9 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen¹ habe ich an der bisherigen Arbeitsweise einige Verbesserungen und Vereinfachungen angebracht und deren Anwendbarkeit und Vorteile erwiesen.

1. Zunächst wurde die früher im Gebrauch gestandene Filtrierglocke, die ursprünglich zur Filtration für qualitative Zwecke gedacht war, durch eine andere Vorrichtung ersetzt.

Der Apparat (Fig. 1) besteht aus einem ausgezogenen rechtwinklig abgebogenen Glasrohr von 3 bis 4 *cm* Durchmesser. In die weite Öffnung wird mittels eines gut passenden Gummistopfens die Filtrierkapillare eingesetzt, das abgebogene dünne Ende der Röhre hingegen wird mit dem Dreiweghahn verbunden, der seinerseits mit der Wasserstrahlpumpe und dem Aspirator in Verbindung steht. Das Filtrat wird, wenn es nicht zu weiteren Bestimmungen dienen soll, in einem in die weite Röhre passenden Einsatzgefäß aufgefangen. Im Falle jedoch ein Filtrat noch weiter verarbeitet werden soll, wird es

¹ Monatshefte für Chemie, XXXIV, 1913, p. 553 bis 560.

gleich in dem Fällungsröhrchen (vgl. unten), das mittels eines Korkringes in das weite Filtrierrohr eingesetzt wird, aufgenommen. In besonderen Fällen wird das noch weiter zu verwendende Filtrat in einem austarierten Platinschälchen aufgefangen. Über das Einengen der Filtrate soll weiter unten das Nähere berichtet werden. Die Filtrierrohre wird natürlich entsprechend eingespannt. Der Vorteil der eben beschriebenen

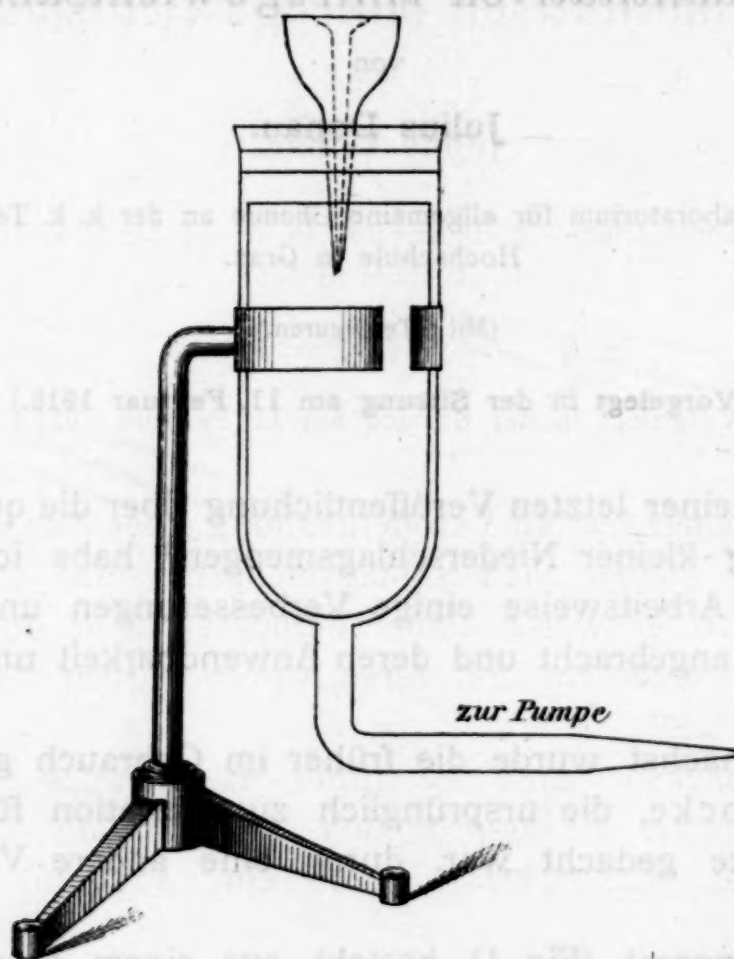


Fig. 1.

Anordnung gegenüber der Filtrierglocke liegt darin, daß die Filtrate gleich in den Fällungsröhrchen aufgefangen werden können und das Entnehmen der Filtratgefäße überhaupt sicherer vor sich gehen kann als beim Arbeiten mit der Glocke, die auf die Unterlage aufgeschliffen und daselbst mit Vaseline oder Fett noch gedichtet werden mußte. Der Hahn mit Schwanzbohrung, welcher zum Druckausgleich diente, fällt, da man es hier mit einem verhältnismäßig kleinen Raum zu tun hat, natürlich weg.

2. Desgleichen haben die seinerzeit beschriebenen¹ Fällungsröhrchen eine Veränderung erfahren. Einerseits wurden die umständlichen Schlauchverschlüsse durch feine Glasschliffe ersetzt, andererseits bekam der ausgezogene Teil oben eine Verengung; die letztere hat den Zweck, die Stöße der Flüssigkeit, die beim Einlassen von Luftblasen auftreten, abzuschwächen



Fig. 2 A.



Fig. 2 B.

und dadurch ein zu tiefes Herabsteigen der Flüssigkeit zu verhüten. Die Glasschliffe sind außen angebracht, so daß weder Flüssigkeit noch Niederschlag mit den rauhen Glasflächen in Berührung kommen können (Fig. 2 A). Das Arbeiten mit diesen neuen Röhrchen ist ein viel sichereres und angenehmeres als mit den früher verwendeten Apparaten mit

¹ Monatshefte für Chemie, XXXII, 1911, p. 1115 bis 1139.

Gummiverschluß. Die sehr feinen Schliffe werden noch mit Vaseline oder dergleichen ganz schwach eingefettet. Die Behandlung der vorstehend beschriebenen Röhrchen ist ähnlich derjenigen der bereits l. c. beschriebenen. Beim Lufteinlassen durch den unteren engen Teil wird das dort aufgesteckte Glaskäppchen wiederholt ganz kurze Zeit (Bruchteil einer Sekunde) gelüftet, bis sich der Innendruck mit dem Luftdruck ausgeglichen hat. An der Fig. 2 B ist zu entnehmen, wie der Apparat gegebenenfalls auf einer feinen analytischen Wage austariert werden kann (vgl. unten).¹

3. Über das Einwägen fester Substanzen wurde bereits l. c. berichtet. Liegen flüssige Stoffe zur Untersuchung vor, so kommt es darauf an, entsprechende Mengen davon in das Fällungsröhrchen oder in das Platinfällungsschälchen (l. c.) möglichst ohne Verdunstungsverlust einzuwägen. Diese Wägungen werden, wenn es sich nur um wenige Zentigramme Flüssigkeit handelt, auf der kleinen Kuhlmann'schen, sonst auf der gewöhnlichen analytischen Wage vorgenommen. Beim Arbeiten mit dem Fällungsröhrchen steckt man dieses in ein kleines Stativ, das aus einem Blechscheibchen mit aufgelötetem kurzem und entsprechend weitem Röhrchen besteht und tariert auf der Wage aus. Dabei darf der obere Schliff am Röhrchen nicht eingefettet sein, weil sonst beim Aufsetzen der Kugel, welche man am besten mit einer Beinpinzette anfaßt, die überschüssige Luft nicht vollständig entweichen könnte. Man nimmt nach dem Austarieren den Kugelaufsatz vorsichtig ab, bringt mittels einer Pipette die voraussichtlich benötigte Menge von der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Fällungsröhrchen, setzt die Kugel wieder auf und wägt.

4. Soll Flüssigkeit in das Platinfällungsschälchen eingewogen werden, so stellt man dieses unter eine kleine, auf ein Glasscheibchen gut aufgeschliffene Glasglocke (z. B. den

¹ Dieser Apparat ist vom Glasbläser leicht herzustellen und kann z. B. von der Firma Warmbrunn & Quilitz, Berlin (Heidestraße), geliefert werden. Die genannte Firma hat sich bereit erklärt, die ganze von mir herrührende Apparatur für quantitative Mikrogewichtsanalyse einschließlich der Platinfilter-schälchen zu liefern. Die letzteren können wohl auch direkt von W. C. Heraeus (Hanau) bezogen werden.

Deckel eines kleinen Wägeglases) und tariert aus. Nach dem vorsichtigen Abheben der Glocke mittels einer Pinzette bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit wie oben in das Platinschälchen, bedeckt rasch und wägt (vgl. Fig. 3). Auf diese Art lassen sich natürlich auch hygroskopische, wie rasch verwitternde Stoffe mit befriedigender Genauigkeit wägen.

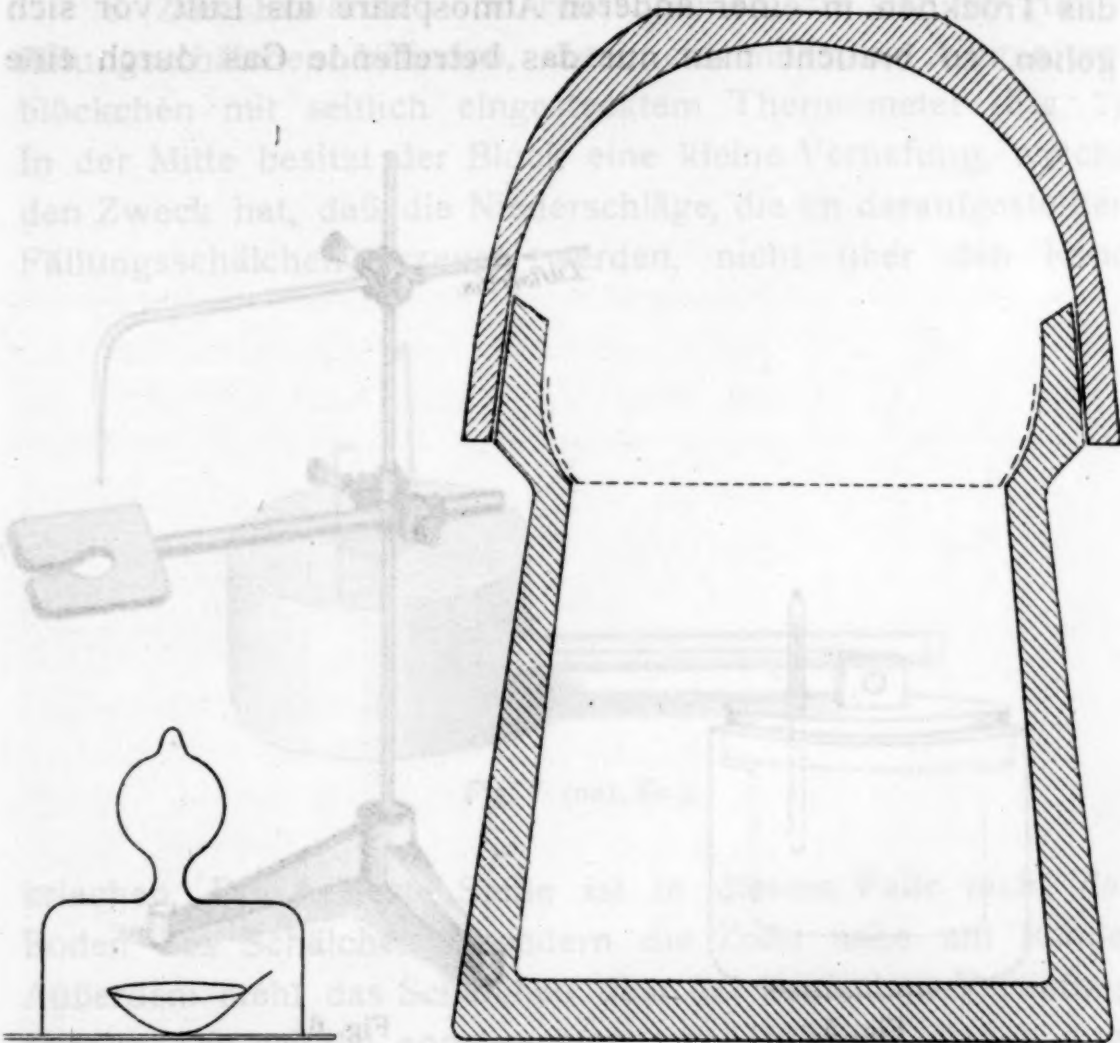


Fig. 3 (nat. Gr.).

Fig. 4. Mikroexsikkator (nat. Gr.).

5. Zum Unterbringen der zur Wägung gelangenden Filterschälchen sowie zum Trocknen kleiner Substanzmengen bei gewöhnlicher Temperatur werden kleine Exsikkatoren benutzt (Fig. 4). Diese sind kleine, im Handel befindliche Kanadabalsamgläser, die mit Natronkalk oder anderem Trockenmittel beschickt werden. In den Hals der Gläser wird ein Porzellan-siebdeckel oder ein Silberdrahtnetz eingesetzt.

6. Zum Trocknen bei höheren Temperaturen dient ein nach Art des Stähler'schen Blockes ausgeführter Aluminium-

tiegel (Fig. 5). Ein seitlich oder durch den eingesetzten, etwa 4 mm starken Aluminiumdeckel hindurchgehendes Thermometer mit einer Einteilung von fünf zu fünf Graden zeigt die Temperatur an. Um den Heizblock auf die erforderliche Temperatur zu bringen, erhitzt man ihn entweder direkt in der Bunsenflamme oder man stellt ihn auf eine Heizplatte. Soll das Trocknen in einer anderen Atmosphäre als Luft vor sich gehen, so braucht man nur das betreffende Gas durch eine

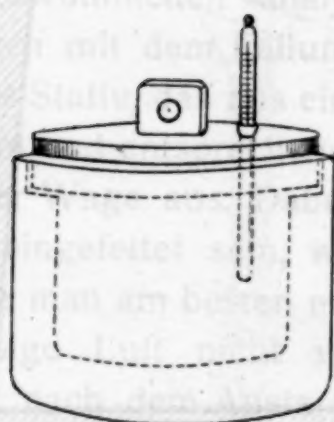


Fig. 5.



Fig. 6.

durch den Deckel oder wie beim Stähler'schen Block seitwärts eingehende Zuleitung eintreten zu lassen.

7. Zur Konzentration der Filtrate in den Fällungsröhrchen dient ein besonderer Heizapparat (Fig. 6). Als Heizplatte dient eine dicke Kupfer- oder besser Aluminiumplatte, die mit einem dicken Kupferstab verbunden und an einem Stativ auf- und ab bewegbar ist. Die Platte enthält einige konische Bohrungen, in welche die Fällungsröhrchen hineingesteckt werden. Ferner ist ein schiefes Loch gebohrt, das zur Aufnahme eines kleinen Thermometers dient (in der Figur nicht eingezeichnet). Um

die Platte zu heizen, wird der Kupferstab mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Zur rascheren Verdampfung der in den Fällungsröhrchen befindlichen Flüssigkeit wird von oben mittels eines gebogenen Glasrohres ein schwacher Luftstrom eingeblasen. Dadurch wird auch ein Aufwallen der heißen Flüssigkeit vermieden.

8. Zum Erwärmen von Flüssigkeiten, die sich im Platinfällungsschälchen befinden, dient ein massives Aluminiumblöckchen mit seitlich eingestecktem Thermometer (Fig. 7). In der Mitte besitzt der Block eine kleine Vertiefung, welche den Zweck hat, daß die Niederschläge, die im daraufgestellten Fällungsschälchen erzeugt werden, nicht über den Rand

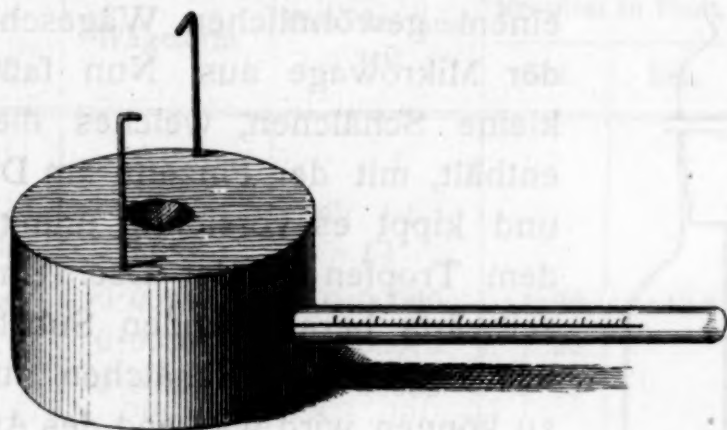


Fig. 7 (nat. Gr.).

kriechen. Die heißeste Stelle ist in diesem Falle nicht der Boden des Schälchens, sondern die Zone nahe am Rande. Außerdem steht das Schälchen über der konischen Vertiefung stabiler. Die seitlich angebrachten zwei Häkchen dienen zum Transport oder Aufhängen des Apparates.

Zum Glühen der am Platinschwammfilterschälchen befindlichen Niederschläge kann man sich an Stelle des bisher benutzten starken Platinbleches mit Vorteil eines dünnen Uhrglases von ungefähr 4 cm Durchmesser aus Quarzglas bedienen. Der Vorteil liegt außer in dem billigeren Preis noch in dem Umstand, daß kein Ankleben der geglühten Objekte zu befürchten ist.

9. Bisher wurden die Fällungen entweder in den Fällungsschälchen oder -röhrchen vorgenommen. Einige Versuche zeigten

nun, daß es auch möglich ist, Fällungen in einer Öse vorzunehmen und den Niederschlag quantitativ zu verwerten. Liegt eine Lösung zur Untersuchung vor, so wird ein Tropfen davon in der Weise auf einer empfindlichen analytischen Wage gewogen, daß man die in einem Wägefläschchen untergebrachte Öse zunächst austariert, dann mittels einer Pipette den Tropfen auf die Öse bringt und wägt. Liegt ein fester Stoff vor, so bringt man in die Öse einen Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels und wägt den festen Stoff, sei es in Form eines Kryställchens oder in Pulverform von der Mikrowage in den Tropfen. Um dabei Verluste zu vermeiden, bringt man die zu wägende Substanz in ein möglichst kleines



Fig. 8.

Platinschälchen mit Stiel und tariert es mit einem gewöhnlichen Wägeschälchen auf der Mikrowage aus. Nun faßt man das kleine Schälchen, welches die Substanz enthält, mit der Pinzette am Drahtfortsatz und kippt es vorsichtig unmittelbar über dem Tropfen in der Öse. Um die etwa seitwärts herabfallenden Substanzteilchen wieder mit den Schälchen zurückwägen zu können, wird während des Ausschüttens der Substanz das größere Wägeschälchen unter dem Tropfen gehalten. Die Auflösung kann durch schwaches Erwärmen ober der Zündflamme beschleunigt werden.

Nach erfolgter Lösung erwärmt man, wenn nötig, den Tropfen in der Öse und fügt das Fällungsmittel mittels einer Pipette hinzu. Zwei Tropfen davon werden in den meisten Fällen genügen. Die Öse ist durch eine Verschlingung so geformt, daß sie ungefähr vier Tropfen halten kann. Um nun den entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, bringt man die Öse dicht über ein austariertes, auf der Filtrierkapillare befindliches Filterschälchen und spült mittels einer kleinen Spritzflasche¹ den Niederschlag

¹ Als Spritzflasche für mikrochemische Zwecke eignet sich besonders eine gewöhnliche Proberöhre, weil man die Flüssigkeit jederzeit rasch erhitzen kann und mit kleineren Mengen leichter arbeitet.

herunter. Etwa noch anhaftende Teilchen lassen sich mittels einer kleinen Federfahne oder eines feinen Platindrahtes leicht entfernen.

Die Fig. 8 zeigt die am Stöpsel eines Wägefläschchens dauernd befestigte Öse, die aus Glas oder Quarz hergestellt ist.

Bisher wurden auf die genannte Art nur einige Chlor-, Schwefelsäure- und Eisenbestimmungen vorgenommen, deren Resultate im nachfolgenden zusammengestellt sind. Es ist wohl anzunehmen, daß man viele ähnliche Bestimmungen mit gleich gutem Erfolg wird ausführen können.

Ausgangs- substanz	Wägeform	Ges. Bestand- teil	Resultat in Proz.		Diff.
			Gef.	Ber.	
A.					
Lösung von Kochsalz	Ag Cl	Cl			
a) 0·0432 g	0·00243 g ¹	0·00060	1·39	1·42 ²	— 0·03
b) 0·0541	0·00304	0·00075	1·39		— 0·03
c) 0·0398	0·00221	0·00055	1·38		— 0·04
B.					
Mohr'sches Salz	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
a) 45·12 ³	9·20		20·40	20·37	+ 0·03
b) 36·87	7·58		20·56		+ 0·19
c) 60·84	12·47		20·50		+ 0·13
C.					
Ammoniumsulfat	Ba SO ₄	SO ₄			
a) 35·63	63·16	25·98	72·9	72·7	+ 0·20
b) 21·08	37·22	15·32	72·6		— 0·10
c) 15·85	28·13	11·57	73·0		+ 0·30

1 Die Teilstriche der Mikrowage in Gramm en ausgedrückt.

2 Makrochemisch ermittelt.

3 Teilstriche der Mikrowage.

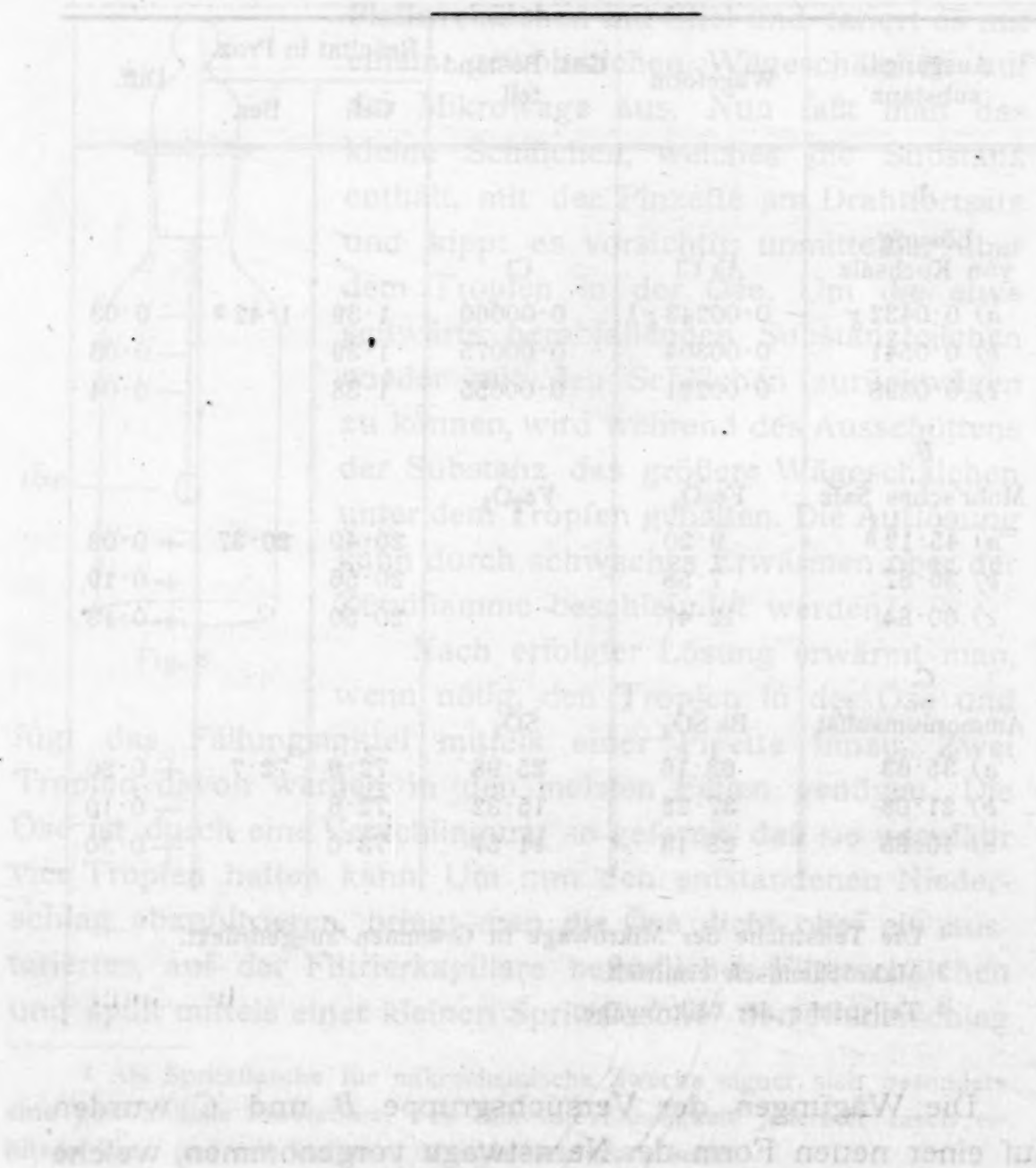
¹ Die Teilstriche der Mikrowage in Grammen ausgedrückt.

² Makrochemisch ermittelt.

³ Teilstriche der Mikrowage.

Die Wägungen der Versuchsgruppe B und C wurden auf einer neuen Form der Nernstwage vorgenommen, welche

sich von der alten dadurch vorteilhaft unterscheidet, daß die Zeigerausschläge proportional sind und daß die Schwingungen durch eine Dämpfung in 6 bis 10 Sekunden zum Stillstand gebracht werden. Näheres über diese Wage kann ich, da noch einige Versuche im Gange sind, erst später berichten.



Studien über Adsorption in Lösungen.

VIII. Abhandlung:

Der Verteilungssatz

von

G. v. Georgievics.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

In der VI. Abhandlung der »Studien über Adsorption in Lösungen«¹ ist eine Reihe von Argumenten angeführt worden, welche dafür sprechen, daß der Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff derselbe Vorgang zugrunde liegt, welcher bei der Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch starre Körper stattfindet, daß es sich also in beiden Fällen um Sorptionserscheinungen handelt.

Inzwischen ist L. Gurwitsch zu demselben Schlusse gelangt.¹ Er fand nämlich, daß die Verteilung von Valeriansäure zwischen Benzin und Schwefelsäure, in üblicher Weise interpretiert, zu einem unmöglichen Molekulargewicht für die in Benzin gelöste Valeriansäure führen würde, daß aber andererseits ihre Verteilung zwischen den genannten Flüssigkeiten durch dieselbe Formel darstellbar ist wie ihre Sorption durch Floridin.

¹ Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1851.

² Zeitschr. für phys. Chemie, 87, 323 (1914).

Die Vermutung, daß Sorption und die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wesensgleiche Vorgänge sind, stützt sich auf Voraussetzungen, deren Berechtigung aber doch noch erwiesen werden muß. Es muß nämlich angenommen werden, daß 1. die bisherige Auslegung des Verteilungssatzes nicht richtig ist; 2. daß die bei der anormalen Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff konstatierbaren Gesetzmäßigkeiten sich in keiner Weise prinzipiell von jenen unterscheiden, welche bei Sorptionen ermittelt worden sind.

Über die erste dieser Voraussetzungen kann folgendes gesagt werden: Die Gründe, welche zu der Vermutung geführt hatten, daß die heute geltende Interpretation des Verteilungssatzes nicht zutreffend sein könnte, waren namentlich die folgenden. 1. Die Annahme, daß bei der Verteilung eines Elektrolyten zwischen Wasser und einer zweiten Flüssigkeit nur der nichtdissoziierte Teil des Elektrolyten in Rechnung gebracht werden muß, erscheint sehr zweifelhaft. 2. Die durch Gefrierpunktsbestimmungen gefundenen kryoskopischen Anomalien entsprechen in manchen Fällen nicht den bei der Verteilung der betreffenden Stoffe zwischen Wasser und Benzol gefundenen α -Werten.

Was den ersten Punkt betrifft, so kann zur Stütze desselben ein neuer Fall, die Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol angeführt werden. Diese verläuft nämlich, wie im experimentellen Teil gezeigt werden wird, gemäß dem Henry'schen Gesetz, entsprechend der Tatsache, daß Piperidin in den zwei oben genannten Flüssigkeiten die gleiche Molekulargröße besitzt. Dieses Resultat, welches ja mit der Theorie in Einklang stehen würde, erhält man aber nur dann, wenn man die Gesamtmenge des in Wasser gelösten Piperidins in Rechnung setzt. Berücksichtigt man hierbei seine doch nicht unbedeutende elektrolytische Dissoziation in Wasser, dann würde sich ein unmögliches Resultat ergeben: Piperidin müßte in Wasser mehr assoziiert sein als in Benzol! Wenn weiters nur der undissoziierte Teil eines in wässriger Lösung befindlichen Elektrolyten für seine Verteilung zwischen

Wasser und einer zweiten Flüssigkeit maßgebend wäre, dann könnte man, wie es auch tatsächlich geschehen ist, aus den Ergebnissen solcher Verteilungsversuche seine Ionenspaltung im Wasser berechnen. N. Dhar und A. K. Data¹ haben nun erst kürzlich konstatiert, daß diese Methode zu Zahlen führt, welche mit den aus den Leitfähigkeiten berechneten absolut nicht übereinstimmen. Es ist übrigens schon früher von A. Noyes² die Zulässigkeit dieser Art die Resultate von Verteilungsversuchen zu berechnen, in Zweifel gezogen worden und man wird sich im Hinblick auf das oben Gesagte und die schon früher³ mitgeteilten Gründe nicht mehr der Überzeugung verschließen können, daß diese Zweifel berechtigt waren. Jene Fälle von Verteilungen, bei welchen diese Art der Berechnung der Resultate nötig ist, um die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie zu erreichen, können daher nicht länger als Stützen dieser Theorie angesehen werden, sie sprechen vielmehr gegen dieselbe.

Der zweite Weg, welcher zur Prüfung dieser Theorie dienen kann, ist auch schon früher³ betreten worden. Es hatte sich gezeigt, daß die von der Theorie geforderte Übereinstimmung zwischen den K. A.- und den x -Werten bei Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure nicht vorhanden ist. In Ergänzung der dort gemachten Angaben sei noch angeführt, daß die Nernst'schen Verteilungsversuche, welche die x -Werte der Tabelle VI (p. 1860) ergeben hatten, bei 0° ausgeführt worden sind und daß die Wiederholung der Molekulargewichtsbestimmungen von Ameisensäure mit einem nochmals gereinigten Präparat⁴ ein im wesentlichen gleiches Resultat ergeben hat.

¹ Zeitschr. für Elektrochemie, 19, 583 (1913).

² Zeitschr. für phys. Chemie, 52, 635 (1905).

³ Georgievics, l. c.

⁴ Das früher benutzte Präparat wurde durch längeres Stehenlassen über entwässertem Kupfersulfat und Natriumsulfat und Destillieren nochmals gereinigt.

Tabelle I.

Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure in Benzol.

Ausgeführt von K. Krämer.

	Gramm Ameisensäure in 100 g Benzol	Δ	Molekular- gewicht	K. A.
Nr. 1	0·1139	0·056°	101·8	2·21
Nr. 2	3·6197	1·509	119	2·58

Ameisensäure ist demnach (Versuch Nr. 1) auch in sehr verdünnten benzolischen Lösungen stark assoziiert, etwa bimolekular. Die Verteilungsversuche zwischen Benzol und Wasser sollten also ein x ergeben, das etwa gleich 2 ist; man erhält aber tatsächlich ein $x = 1$! Dieser Unterschied ist zu groß, um durch irgendwelche Versuchsfehler erklärt werden zu können. Es sind wohl auch die Voraussetzungen, auf die sich der Verteilungssatz stützt, genügend genau erfüllt; denn die Assoziation von Ameisensäure in Wasser, die man zur Erklärung anführen könnte, ist bei den hier vorkommenden Konzentrationen eine minimale,¹ und auch der Temperaturunterschied von 14°, welcher zwischen den Bestimmungen des K. A.-Wertes einerseits und des x andererseits vorhanden war, kann nicht als Ursache dieser Differenz angesehen werden, da diese x -Werte gegen so geringe Temperaturdifferenzen recht unempfindlich sind, wie man aus dem Vergleich der Tabellen für Essigsäure, Nr. VI und VII,² bei welchen noch größere Temperaturdifferenzen (0 und 25°) vorhanden waren, ersehen kann. Es könnte schließlich die so geringe relative Löslichkeit von Ameisensäure in Benzol als Ursache des von der Theorie so erheblich abweichenden x -Wertes angesehen werden. Auch dieser Einwand verliert aber seine Bedeutung im Hinblick auf die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, welche trotz der ebenfalls geringen relativen Löslichkeit von Essigsäure in Benzol ein Resultat ($x = 1·73$) ergibt, welches als Stütze der

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 84, 360 (1913), Fußnote.

² Georgievics, l. c., p. 1860 und 1861.

Theorie angesehen worden ist. Daß bei der Verteilung von Ameisensäure und Essigsäure zwischen Benzol und Wasser die Ameisensäure, trotz stärkerer Assoziation in Benzol, das kleinere x besitzt, steht auch im Einklang mit einer anderen Erscheinung. Es hat sich nämlich bei einer größeren Anzahl von Verteilungsversuchen (Wasser—Benzol) gezeigt, daß innerhalb ein und derselben Gruppe von Stoffen die relative Löslichkeit des verteilten Stoffes in Wasser um so größer ist, je kleiner sein x gefunden wird. Zufolge dieser Regel, deren allgemeine Gültigkeit allerdings noch zweifelhaft ist, muß das x für Ameisensäure kleiner als jenes für Essigsäure sein, denn die relative Löslichkeit dieser Säuren in Wasser ist bei Ameisensäure am größten, bei Buttersäure am kleinsten.

Das Verhalten der Ameisensäure bei ihrer Verteilung zwischen Wasser und Benzol steht daher in starkem Widerspruch mit der bisher üblichen Auffassung dieser Vorgänge, während die Sorptionstheorie, wie später gezeigt werden wird, die Ergebnisse der Verteilungsversuche der genannten drei Säuren im wesentlichen voraussagen konnte.

Eine andere Unstimmigkeit zwischen den x -Werten und den entsprechenden K. A., welche schon früher (l. c.) bei den genannten drei Säuren konstatiert worden ist, muß ebenfalls noch einmal besprochen werden, weil sich dieselbe auch bei anderen Säuren gezeigt hat. Wenn nämlich die Theorie des Verteilungssatzes in ihrer gegenwärtigen Form richtig wäre, dann müßte die Vergrößerung der Assoziation eines in Benzol gelösten Stoffes bei seiner Verteilung zwischen Benzol und Wasser erkennbar sein. Denn ebenso wie die K. A.-Werte mit der Konzentration steigen, müßten auch die aus je zwei aufeinanderfolgenden Verteilungsversuchen gerechneten x mit steigender Konzentration allmählich wachsen. Aus den im experimentellen Teile befindlichen Tabellen ist aber ersichtlich, daß dies, bisher wenigstens, nur bei Trichloressigsäure zutrifft. Bei Monochloressigsäure, Benzoesäure und Salicylsäure zeigen die x einen unregelmäßigen Gang, ein Schwanken um einen Mittelwert,¹ ebenso wie bei den schon früher (l. c.) bespro-

¹ Nur bei den letzten Versuchen werden die x größer.

chenen einbasischen Fettsäuren. Und bei Dichloressigsäure findet gar ein Fallen der x mit steigender Konzentration statt, ein Resultat, das der Theorie direkt zuwiderläuft!

Theorie und Experiment führen demnach zu so verschiedenen Ergebnissen, daß eine andere Erklärung für die Ursache der anormalen Verteilungen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff gesucht werden muß. Zu einer solchen führt in ungezwungener Weise jene Annahme, die schon in der VI. Abhandlung diskutiert worden ist und die man schon damals gemacht hatte, als man anfang, Verteilungen von Stoffen zwischen Wasser und einem starren Körper vom Standpunkte des Verteilungssatzes zu studieren. Damals machte man die Annahme, daß zwischen diesem Vorgang und der Verteilung von Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten kein wesentlicher Unterschied bestehe und daß es möglich sein müsse, auf diesem Wege zur Bestimmung von Molekulargewichten in festen Lösungen zu gelangen. Als dann das Experiment zu x -Werten führte, welche zeigten, daß die vermuteten Beziehungen dieser Zahlen zu den Molekulargewichten der betreffenden Stoffe in den beiden Phasen nicht vorhanden sein können, war man genötigt, Verteilungen zwischen zwei Flüssigkeiten einerseits und zwischen einer Flüssigkeit und einem starren Körper andererseits als verschiedene Vorgänge anzusehen. Diese Scheidung vollzog sich rasch, ohne daß ein Widerspruch erhoben worden wäre, trotzdem die Tatsachen, welche sie herbeigeführt hatten,¹ nicht zahlreich waren. Zuzufolge der früheren Ausführungen sind nun auch bei der Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten die von der Theorie geforderten Beziehungen zwischen x -Werten und Molekulargröße nicht vorhanden. Der Grund, welcher zu einer Scheidung der zwei Vorgänge geführt hatte, fällt demnach weg und es bedeutet nur eine Rückkehr auf einen früheren Standpunkt, wenn wir jetzt die Aufnahme von in Wasser gelösten Stoffen durch Fasern und ähnlichen Körpern und die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Flüssigkeiten als wesensgleiche Vorgänge betrachten. Der Vergleich dieser Vorgänge hatte auch schon eine weitgehende

¹ Georgievics, l. c.

Übereinstimmung gezeigt,¹ und es erübrigt sich nur mehr zu prüfen, ob auch bei den anormalen Verteilungen zwischen Wasser und Benzol jene Beziehung zwischen den x -Werten und den chemischen Affinitäten existiert, welche bei der Aufnahme von Säuren durch Schafwolle als Ursache der Adsorption erkannt worden ist.² Alle jene Stoffe, die sich zwischen Benzol und Wasser in anormaler Weise verteilen, müßten demnach chemische Affinitäten zu Wasser besitzen und es müßte die Größe dieser Affinitäten mit den entsprechenden x -Werten parallel laufen.

Zur Erkennung von chemischen Affinitäten in Lösungen besitzen wir verschiedene Mittel, unter welchen die Messung der inneren Reibung zu besonderer Bedeutung gelangt ist. Daß die innere Reibung »eine ganz erheblich konstitutive Eigenschaft« ist, hatte schon vor längerer Zeit Bredig³ bei organischen Kationen nachgewiesen. Aber auch bei Anionen entspricht nicht etwa immer der Verbindung von höherem Molekulargewicht auch eine größere innere Reibung ihrer wässerigen Lösungen; so ist z. B. die innere Reibung von Natriumbenzoat größer als jene von Natriumsalicylat. Für ihre konstitutionelle Natur spricht ferner der Befund Lauenstein's,⁴ wonach die Natriumsalze isomerer Anionen eine verschiedene innere Reibung besitzen. In manchen Fällen ist auch schon ein Parallelismus von innerer Reibung und chemischer Affinität tatsächlich nachgewiesen worden; z. B. in der Gruppe der Alkalien und in jener der alkalischen Erden: Die Koeffizienten der inneren Reibung der Chloride in wässriger Lösung werden in den Reihen Cs, Rb, K, Na, Li und Ba, Sr, Ca, Mg von links nach rechts größer, also ebenso wie die chemischen Affinitäten dieser Kationen gegen Wasser. Der Parallelismus von innerer Reibung und chemischer Affinität zeigt sich schließlich auch in den zwischen Dampfdruck und innerer Reibung bestehenden Beziehungen.⁵

¹ Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1851.

² Ibid., 1913, p. 733.

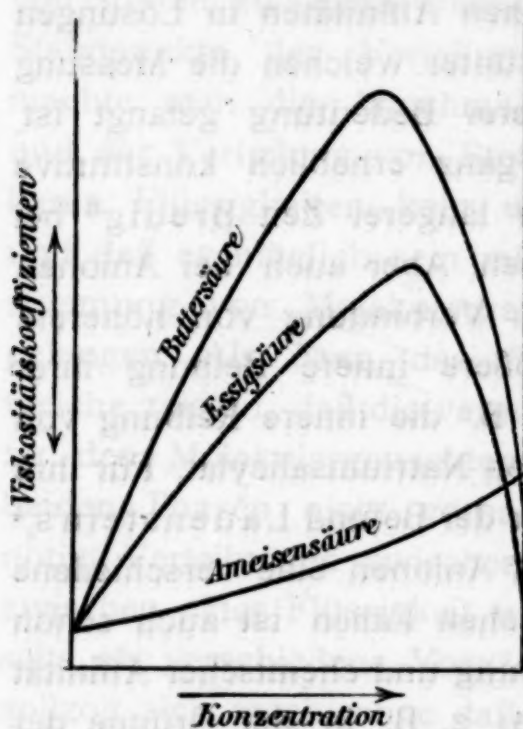
³ Zeitschr. für phys. Chemie, 13, 243 (1894).

⁴ Ibid., 9, 417 (1892).

⁵ Otto Faust, Zeitschr. für phys. Chemie, 79, 97 (1912).

Dieser Parallelismus wird aber nur innerhalb einer Gruppe von Stoffen von gleicher Konstitution erwartet werden dürfen, weil die innere Reibung zweifellos von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird.

Speziell in der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure war es möglich, in sicherer Weise den genannten Zusammenhang zwischen innerer Reibung und chemischer Affinität nachzuweisen. Bei binären Gemischen zeigt nämlich das Diagramm der inneren Reibung ein Maximum, das um so stärker auftritt, je größer die chemische Affinität der Kom-



ponenten zueinander ist. Der Vergleich des Verhaltens dieser Maxima mit jenem, welches bei der Bildung einer wahren chemischen Verbindung auftritt, wie es wohl zum erstenmal von N. Kurnakow und S. Žemčuzny¹ beobachtet worden ist, ergibt, daß dieselben in den meisten Fällen solchen undefinierten Molekülvereinigungen entsprechen, welche van Bemmelen Adsorptionsverbindungen genannt hat. Die betreffenden Diagramme werden

von Kurnakow und Žemčuzny als solche vom »irrationalen Typus« bezeichnet. Solche Maxima werden daher bei den Gemischen von Wasser mit jenen Stoffen zu erwarten sein, die sich zwischen Wasser und Benzol in anormaler Weise verteilen.

Die Untersuchung der Mischungen von Wasser mit den früher genannten Fettsäuren, die von verschiedenen Seiten² durchgeführt worden ist, hat nun übereinstimmend ergeben, daß die Viskositätskurven für Buttersäure und Essigsäure

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 83, 481 (1913).

² Graham, Phil. Trans. Lond., 151, 373 (1861); E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas, J. L. Cadwell, Zeitschr. für phys. Chemie, 83, 641.

solche Maxima besitzen, die Kurve für Ameisensäure dagegen hat nahezu die Form einer geraden Linie. Die nebenstehende Figur, welche einer Abhandlung von D. E. Tsakalotos¹ entnommen ist, stellt diese Verhältnisse anschaulich dar.

Aus der Form der drei Kurven kann man schließen, daß die chemische Affinität von Buttersäure und Essigsäure zu Wasser relativ groß ist, die von Ameisensäure aber nur klein sein kann (daß eine solche auch hier vorhanden ist, ergibt sich aus der von Bingham, White, Thomas und Cadwell ermittelten Fluiditätskurve²).

Wenn nun die Anwendung der Sorptionstheorie auf den Vorgang der Verteilung dieser Säuren zwischen Wasser und Benzol berechtigt ist, dann müßte, entsprechend den obigen Viskositätskurven, Buttersäure das größte, Essigsäure ein etwas kleineres α ergeben und das α für Ameisensäure müßte erheblich kleiner, etwa ≈ 1 sein; tatsächlich gefunden wurden die folgenden Werte:

	α -Werte
Buttersäure	1.82
Essigsäure	1.72
Ameisensäure	1

Die Übereinstimmung mit der Erwartung ist eine überraschend gute und es entspricht demnach die Verteilung dieser Säuren zwischen Wasser und Benzol vollkommen dem Vorgange der Sorption, wobei das Wasser den sorbierenden Teil, das Adsorbens bildet.

Eine willkommene Bestätigung des aus den Viskositätskurven abgeleiteten Schlusses liefert die Tatsache, daß die molekulare Lösungswärme der Essigsäure größer ist als jene der Ameisensäure. Denn wenn auch die Lösungswärme zweifellos eine zusammengesetzte Größe ist, so kann man sie doch, wie es auch schon von anderer Seite³ geschehen ist, »als Maß für die Wasserbindungstendenz« betrachten, wobei man sich aber, wie bei der inneren Reibung, auf den

¹ C. r., 146, 1146 (1908).

² L. c.

³ Siehe z. B. W. Biltz, Zeitschr. für phys. Chemie, 40, 215 (1902)

Vergleich von Stoffen ein und derselben Gruppe zu beschränken haben wird.

Zur weiteren Prüfung des Zusammenhanges der x -Werte und der chemischen Affinität gegen Wasser sind noch zwei Fälle untersucht worden: 1. die gechlorten Essigsäuren, 2. zwei aromatische Säuren, Benzoesäure und Salicylsäure, die miteinander wohl verglichen werden dürfen.

Die folgenden Tabellen II und III enthalten die auf die Verteilung von Mono- und Dichloressigsäure bezüglichen Daten:

Tabelle II.

Monochloressigsäure.

150 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	an-gewendet, Gramm	Monochloressigsäure			
		in Wasser		in Benzol, Gramm	x -Werte
		Gramm	Prozent		
1	2·021	1·7583	87	0·2727	} $x_{1/2} = 1·034$ } $x_{2/3} = 1·363$ } $x_{3/4} = 1·084$ } $x_{4/5} = 1·381$
2	3·196	2·775	86·8	0·421	
3	3·76	3·24	86·17	0·52	
4	4·324	3·72	86	0·604	
5	4·888	4·1788	85·5	0·7092	

Tabelle III.

Dichloressigsäure.

150 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	an-gewendet, Gramm	Dichloressigsäure nach dem Versuch			
		in Wasser		in Benzol, Gramm	x -Werte
		Gramm	Prozent		
1	2·7394	2·1624	79·5	0·577	} $x_{1/2} = 1·19?$ } $x_{2/3} = 1·827$ } $x_{3/4} = 1·523$ } $x_{4/5} = 1·342$
2	4·3628	3·3807	77·5	0·9821	
3	5·1744	3·8996	75·36	1·2748	
4	5·986	4·4352	74·1	1·5508	
5	6·6964	4·916	73·4	1·7804	

Die mittleren α -Werte dieser Säuren und jener für Trichloressigsäure, der aus den Versuchen von C. Drucker¹ gerechnet worden ist, sind im nachstehenden zusammengestellt:

	Mittlere α -Werte
Monochloressigsäure	1.22
Dichloressigsäure	1.47
Trichloressigsäure	1.96

Diese α -Werte steigen von der Monochloressigsäure zur Trichloressigsäure, ebenso wie die Koeffizienten der inneren Reibung ihrer wässrigen Lösungen und demnach auch ebenso wie ihre chemischen Affinitäten zu Wasser. Es ist auch die molekulare Lösungswärme von Trichloressigsäure größer als die der Monochloressigsäure.

Die dritte Säuregruppe endlich, Benzoesäure und Salicylsäure, ist schon von Nernst² in bezug auf die Verteilung zwischen Benzol und Wasser untersucht worden; aus diesen Versuchen ergeben sich die folgenden α -Werte:

Tabelle IV.

Benzoessäure	Salicylsäure
$\alpha_{1/2}$	$\alpha_{1/2}$
$\alpha_{2/3}$	$\alpha_{2/3}$
$\alpha_{3/4}$	$\alpha_{3/4}$
$\alpha_{4/5}$	$\alpha_{4/5}$
$\alpha_{5/6}$	$\alpha_{5/6}$
$\alpha_{6/7}$	$\alpha_{6/7}$
$\alpha_{7/8}$	$\alpha_{7/8}$
$\alpha_{8/9}$	$\alpha_{8/9}$
$\alpha_{9/10}$	
$\alpha_{10/11}$	
Mittelwert	Mittelwert

	Mittlere α -Werte
Benzoessäure	1.83
Salicylsäure	1.79

¹ Zeitschr. für phys. Chemie, 49, 570 (1904).

² Ibid., 8, 121 (1891).

Benzoessäure hat also ein größeres α als Salicylsäure und sollte demnach auch eine größere Affinität gegen Wasser besitzen. Tatsächlich ist seine molekulare Lösungswärme größer als die von Salicylsäure und die innere Reibung der wässrigen Lösung seines Natronsalzes ist größer als die des salicylsauren Natrons.

Die vorliegende Untersuchung hat somit ergeben, daß die für Sorptionen charakteristischen α -Werte die gleiche Bedeutung auch für die Verteilung von Stoffen zwischen Benzol und Wasser besitzen. Das als »Verteilungssatz« bekannte Gesetz hat somit seine Geltung verloren und man wird nunmehr auch den gewöhnlichen Lösungsvorgang, das Auflösen eines Stoffes in einer Flüssigkeit, nicht mehr in allen Fällen als einen einfachen Vorgang auffassen dürfen. Daß diese Auffassung der Lösung als gemischten Vorgang, bestehend aus wirklicher Lösung und Adsorption, das Verständnis mancher Erscheinungen ermöglicht, die bisher nicht erklärlich waren, wird in einer nächsten Abhandlung gezeigt werden. Hier sei nur noch eine Beobachtung angeführt, die wahrscheinlich gesetzmäßige Geltung besitzt: Innerhalb einer und derselben Gruppe der oben besprochenen acht Säuren (erste Gruppe: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure; zweite Gruppe: die gechlorte Essigsäure; dritte Gruppe: Benzoesäure, Salicylsäure) ist nämlich der bei der Verteilung zwischen Benzol und Wasser in das Wasser übergehende Anteil um so kleiner, je größer das α der betreffenden Säure ist. Die analoge Erscheinung ist schon früher¹ bei der Verteilung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zwischen Wasser und Wolle beobachtet worden: Es werden die in die Wolle übergehenden Anteile um so kleiner, je größer das α die betreffende Säure besitzt.

Diese Beziehung zwischen Löslichkeit und chemischer Affinität gilt nur für Stoffe, die ein und derselben Gruppe angehören, und auch diese beschränkte Gültigkeit ist im Hinblick auf das geringe Beobachtungsmaterial nicht ganz

¹ Monatshefte für Chemie, 1911, p. 48.

sicher. Sie ist aber doch angeführt worden, weil sie eine überraschend einfache Erklärung einer Beobachtung gibt, die O. Dimroth bei seiner Arbeit über molekulare Umlagerungen¹ gemacht hat, zufolge der die Umlagerungsgeschwindigkeit im wesentlichen umgekehrt proportional ist der Löslichkeit des sich umlagernden Stoffes in dem betreffenden Medium. Da nämlich in den oben untersuchten Fällen eine geringere Löslichkeit einer größeren chemischen Affinität, mithin auch einer größeren Adsorption entspricht, so wird, da die Adsorption in einer Verdichtung besteht, eine in diesem Falle auftretende größere Reaktionsfähigkeit des betreffenden Stoffes verständlich.

Es seien schließlich noch die Verteilungsversuche mitgeteilt, die mit einigen Basen angestellt worden sind. Diese Versuche haben ergeben, daß die Verteilung von Pyridin, Piperidin und Hydrazin zwischen Benzol und Wasser im Sinne des Henry'schen Gesetzes erfolgt ($x=1$). Die chemische Affinität dieser Basen gegen Wasser ist demnach geringer als die der früher untersuchten Säuren.

Tabelle V.

Pyridin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Pyridin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·535	0·0617	11·5	0·4733
2	0·8589	0·0958	11·15	0·7631
3	1·3798	0·1549	11·2	1·2249
4	2·2528	0·2432	10·8	2·0096
5	2·985	0·3297	11	2·6553
6	6·1389	0·723	11·8	5·4159
7	11·025	1·147	10·4	9·878

¹ Ann. Chem., 399, 91.

Tabelle VI.

Piperidin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Piperidin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·57	0·1573	27·6	0·4127
2	0·93	0·256	27·5	0·674
3	1·497	0·409	27·3	1·088
4	2·42	0·674	27·9	1·746
5	3·23	0·891	27·7	2·339
6	4·888	1·299	26·58	3·589
7	6·5	1·7115	26·3	4·7885

Tabelle VII.

Hydrazin.

75 cm³ Benzol, 25 cm³ Wasser.

Nummer des Versuches	Hydrazin			
	angewendet, Gramm	nach dem Versuch		
		in Wasser		in Benzol, Gramm
		Gramm	Prozent	
1	0·4407	0·4137	93·8	0·027
2	0·7011	0·6676	95·2	0·0335
3	1·1217	1·0862	96·8	0·0355
4	1·8227	1·7601	96·6	0·0626
5	2·4437	2·3336	95·5	0·1101
6	4·887	4·75	97·1	0·137

Zu diesen Tabellen sei nur bemerkt, daß die bei Pyridin und Piperidin in den Versuchen 6, beziehungsweise 6 und 7 auftretende Verminderung der Konzentration in der Wasserschicht auf eine beginnende Adsorption schließen läßt; doch waren die Benzollösungen bei Nr. 6 und 7 der Piperidinversuche getrübt, so daß sie nicht als zuverlässig angesehen werden können. Die Titrationsen geschahen bei Piperidin mit Phenolphthalein, bei den anderen Basen mit Luther'scher Mischung (sehr wenig) und $\frac{1}{10}$ Säure.
